GITTERDYNAMIK UND PHASENÜBERGÄNGE IN A_2MX_6-MISCHKRISTALLEN

DISSERTATION

zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

VOLKER WASCHK

aus Wattenscheid

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0032

GITTERDYNAMIK UND PHASENÜBERGÄNGE IN A_2MX_6-MISCHKRISTALLEN

DISSERTATION

zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

VOLKER WASCHK

aus Wattenscheid

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Dissertation eingereicht am	12.11.1982
Tag der mündlichen Prüfung	22.12.1982
Referent	Prof. Dr. J.Pelzl
Koreferent	Prof. Dr. D.Wagner

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Überblick über die A_2MX_6-Verbindungen	5
2.1	Strukturen der A_2MX_6-Verbindungen	5
2.2	Phasenumwandlungen	6
2.3	Normalmoden der kubischen (O_h^5) A_2MX_6-Verbindungen	8
2.4	Gitterdynamik der Phasenübergänge am Beispiel K_2SnCl_6	14
3.	Neutronenstreuung an K_2SnCl_6	19
3.1	Grundlagen der inelastischen Neutronenstreuung	19
3.2	Prinzip des Dreiachsenspektrometers	25
3.3	Aufbau des UNIDAS	28
3.4	Zielsetzung der Messung an K_2SnCl_6	30
3.5	Streugeometrie für die Messung von TA2 längs [110]	32
3.6	Ergebnisse der Neutronenstreuung an K_2SnCl_6	35
4.	Ramanstreuung an A_2MX_6-Verbindungen	39
4.1	Experimenteller Aufbau	39
4.2	Gitterdynamik von A_2SnCl_6-Verbindungen (A = K,NH_4,Rb,Cs)	40
4.3	Ramanmessungen unter Druck an K_2SnBr_6 und Rb_2SnBr_6	44

4.3.1	Konstruktion der Druckzelle	45
4.3.2	Ergebnisse der Druckmessungen an K_2SnBr_6 und Rb_2SnBr_6	45
5.	A_2MX_6-Mischkristalle	49
5.1	Herstellungsverfahren für A_2MX_6-Mischkristalle	50
5.2	Ramanmessungen an A_2MX_6-Mischkristallen bei Raumtemperatur	52
5.2.1	$(NH_{4-s}D_s)_2SnCl_6$	52
5.2.2	$(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$	62
5.2.2.1	Herstellung und Charakterisierung	62
5.2.2.2	Ramanstreuung	64
5.2.3	$(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$	72
5.2.4	$K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$	74
5.2.5	$K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$	78
5.2.6	$(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$	80
5.2.7	$(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$	82
5.3	Zusammenfassung der Gitterdynamik an Hexahalogenometallat Mischkristallen (Überlapp-Modell)	86
6.	Phasenübergänge	94
6.1	Phasenübergänge in reinen Hexahalogenometallaten	94
6.2	Methoden zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen in Hexahalogenometallaten	95
6.3	Vorausbemerkungen zu Phasenübergangstemperaturen in Mischkristallen	100

6.4	Phasenübergangstemperaturen in gemischten A_2MX_6-Verbindungen	101
7.	Zusammenfassung	110
	Anhang	113

1. EINLEITUNG

Ein wesentliches Merkmal unterscheidet Kristalle von anderen festen, flüssigen oder gasförmigen Systemen, die Translationsinvarianz.

Sie ermöglicht, zusammen mit der lokalen Symmetrie, eine relativ einfache Beschreibung des physikalischen Verhaltens dieser geordneten Systeme. Die mathematischen Grundlagen, wie z.B Gruppentheorie und Fouriertransformation, waren schon früh bekannt.

Ein Großteil der uns umgebenden Natur, aber auch technisch hergestellter Materialien, weicht jedoch mehr oder weniger von diesem idealen Kristall ab.

Abweichungen können chemischer Natur sein, d.h., die chemische Zusammensetzung variiert mit dem Ort, wie z.B. in schwach verunreinigten, ansonsten aber perfekten Kristallen, Mischkristallen (Wechselwirkung der Verunreinigungen untereinander), Keramik, Gesteinen oder Legierungen, oder aber die Abweichungen sind konfigurationeller Natur, wie Fehlstellen, Versetzungen usw. bis hin zu "statistisch" angeordneten Festkörpern, wie dielektrische oder metallische Gläser, Kunststoffe usw.

Diese Abweichungen vom ideal geordneten Festkörper führen zu Änderungen des physikalischen Verhaltens.

Erste optische Untersuchungen an gestörten Kristallen wurden schon Ende des letzten Jahrhunderts vorgenommen (Goldstein 1896, Farbzentren in Alkalihaliden).

Mit dem experimentellen Zugang zum infraroten Gebiet des elektromagnetischen Spektrums wurden erstmalig Untersuchungen des gitterdynamischen Verhaltens von verunreinigten Kristallen und Misch-

kristallen durchgeführt (Maslakowez 1928, molekulare Verunreinigungen in Alkalihaliden; Krüger 1928, Mischkristalle der Alkalihalide).

Die Untersuchung der Gitterdynamik wurde zusätzlich durch die Entwicklung von Ferninfrarot- und Laserramanspektrometern stimuliert, da diese spektroskopischen Methoden es erlauben, einfach und genau Energien von Gitterschwingungen zu bestimmen.

Erste theoretische Berechnungen erfolgten erst in den fünfziger Jahren (Matossi 1951) und beschränkten sich auf die Untersuchung von linearen Ketten, ermöglichen aber ein grundlegendes Verständnis des Schwingungsverhaltens auch in dreidimensionalen Kristallen (Dean 1967, Genzel 1969).

Die hier auftretenden gitterdynamischen Änderungen an den Bandmoden und die zusätzlich auftretenden lokalen, "gap" und Resonanzmoden werden in dem Übersichtsartikel von Barker (Barker 1975) ausführlich beschrieben.

Bei größeren Dotierungskonzentrationen (Mischkristall), können prinzipiell zwei Verhaltensmuster gefunden werden:

a) Das Einmodenverhalten, bei dem für die betreffende Schwingung nur eine Mode auftritt, deren Energie mit der Konzentration zwischen den Schwingungsenergien der reinen Substanzen variiert.

b) Das Zweimodenverhalten, bei dem zwei Schwingungsmoden ungefähr an den Positionen der reinen Substanzen auftreten, deren Intensität sich mit der Konzentration verändert.

Verschiedene theoretische Modelle werden benutzt, um das Schwingungsverhalten in den Mischkristallen zu erklären (Elliot 1974, Chang 1971, Barker 1975).

Die "virtual crystal approximation" (VCA) ermöglicht eine einfache Beschreibung für das Einmodenverhalten, während andere Modelle Kriterien für die Unterscheidung Ein- und Zweimodenverhalten, zumindest in einfachen Kristallen liefern ("coherent potential approximation" (CPA), "modified random element isodisplacement model" (MREI)). Für komplexe Kristalle mit molekularen Einheiten sind diese Methoden jedoch nur schwierig anzuwenden.

Die Untersuchung der Gitterdynamik in Kristallen bekam zusätzliche Bedeutung durch das wachsende Interesse an strukturellen Phasenübergängen und den damit verbundenen gitterdynamischen Instabilitäten. Theorien für diese Phononenanomalien, insbesondere für das "soft phonon" Verhalten liegen sowohl für reine Kristalle (Samuelsen 1971) als auch für geringdotierte Systeme vor (z.B. Halperin 1976,Höck 1977).

Systematische theoretische und experimentelle Untersuchungen der Änderung der Phasenübergangstemperatur in Abhängigkeit der Mischungskonzentration liegen bisher nicht vor.

In dieser Arbeit sollte systematisch der Einfluß der Dotierungskonzentration auf die Gitterdynamik und die Phasenübergangstemperatur der Hexahalogenometallate untersucht werden.

Die A_2MX_6 - Verbindungen wurden aus verschiedenen Gründen gewählt: Es existiert eine große Anzahl dieser Verbindungen, die, zumindest bei hoher Temperatur, gleiche Kristallstruktur haben.

Im Bereich von OK bis mehr als 400K werden oft ein oder mehrere strukturelle Phasenübergänge ähnlicher Natur gefunden.

Mischkristalle dieser Verbindungen lassen sich häufig für jede Konzentration herstellen. Diese Herstellung ist relativ einfach,

sofern es nicht darum geht, große Einkristalle zu erzeugen.
NQR - Untersuchungen (McElroy 1976) und Thermoanalysen (Rössler 1977) wurden an vielen reinen Hexahalogenometallaten durchgeführt, um Phasenübergangstemperaturen zu bestimmen und Informationen über die jeweilige Struktur zu erhalten.
Die Gitterdynamik in der Nähe des Phasenüberganges einiger dieser Verbindungen wurde intensiv mit Ultraschall-, Brillouin- und Ramanmesungen sowie Neutronenstreuung untersucht (z.B. Pelzl 1981, Henkel 1980a,b, Vogt 1981). Insbesondere interessierte das "soft mode" Verhalten und damit verbundene elastische Anomalien.
Mit Ramanstreuung unter Druck und Neutronenstreuung sollten in dieser Arbeit zunächst zusätzliche Informationen über die Gitterdynamik der optischen Moden und der akustischen Moden in der Nähe des Phasenübergangs in den reinen Systemen gewonnen werden.
Zimmertemperaturramanmessungen sollten neue Aussagen über das Entstehen von Ein- bzw. Zweimodenverhalten liefern. Gleichzeitig können derartige Messungen in Verbindung mit Röntgenstreuung zur Charakterisierung der Proben beitragen.
Die temperaturabhängige Ramanstreuung diente zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur auch in Konzentrationsbereichen, in denen andere Methoden wie Kernquadrupolresonanz und Thermoanalysen versagen.
Systematische Trends in der Änderung der Phasenübergangstemperatur durch die Dotierung des Kristalls sollten untersucht werden.

2. ÜBERBLICK ÜBER DIE A_2MX_6-VERBINDUNGEN

Die Hexahalogenometallate vom Typ A_2MX_6 sind ionische Komplexverbindungen mit oktaedrischen molekularen Einheiten MX_6^{2-}. Die Kationen (A^+) können sowohl aus Alkaliatomen (Na^+,K^+,Rb^+, Cs^+) als auch aus molekularen Einheiten wie z.B. NH_4^+, $N(CH_3)_4^+$, $N_2H_5^+$ usw. bestehen. Die oktaederförmigen Komplexe (MX_6^{2-}) setzen sich zusammen aus einem vierwertigem Metallatom im Zentrum des Oktaeders und 6 Halogenen an den Oktaederspitzen. Das Metallatom kann ein Hauptgruppenelement, wie z.B. Sn, Ge, Pb usw. sein oder aber aus einer der Nebengruppen 3d, 4d und 5d stammen. Das sind zum Beispiel Ti, Co, Mn, Ni (3d), Ru, Pd, Mo, Nb (4d) und Re, Os, Ir, Pt (5d).
Die Oktaederspitzen werden durch die Halogene F, Cl, Br oder I gebildet. Eine Auflistung einiger dieser Verbindungen kann z.B. bei (Jenkins 1979) oder (Henkel 1980b) gefunden werden.

2.1 Strukturen der A_2MX_6 - Verbindungen

Die meisten dieser Verbindungen besitzen, zumindest bei höheren Temperaturen, eine kubisch flächenzentrierte Struktur mit der Raumgruppe O_h^5 (Fm3m). (Abb. 2.1a).
Die Oktaeder sitzen dabei auf den Kanten und Flächenmitten der fcc - Struktur, während die Kationen die Tetraederlücken, das sind die Mittelpunkte der Achtelwürfel, besetzen. Die erste Brillouinzone dieser Struktur besteht aus einem Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen. (Abb. 2.1b) (Bradley 1972).

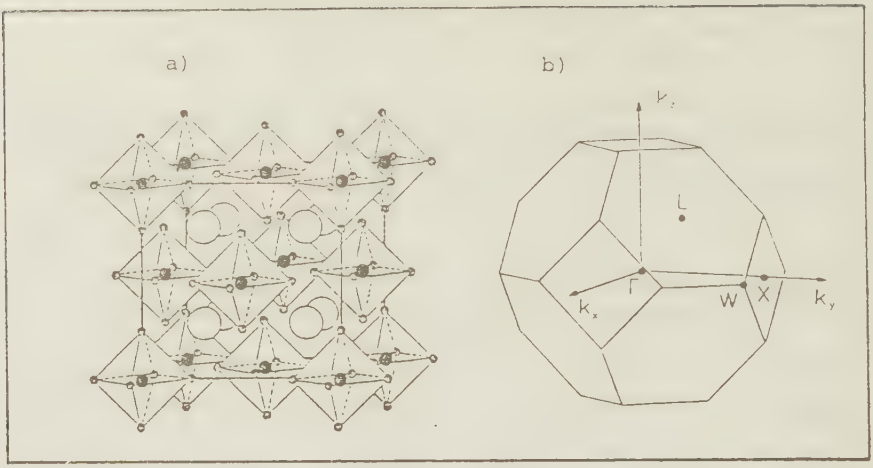


Abb. 2.1 : a) Bravaisgitter der kubischen A_2MX_6-Verbindungen
b) Brillouinzone einer fcc-Strultur

2.2 Phasenumwandlungen

Viele Hexahalogenometallate zeigen eine oder mehrere strukturelle Instabilitäten bei Änderung der Temperatur.
Diese Phasenübergänge führen in der Regel von der kubischen Hochtemperaturphase (O_h^5) zu Strukturen mit niedrigerer Symmetrie. Tabellen für die Phasenumwandlungstemperaturen können bei Rössler (Rössler 1977) gefunden werden.
Es lassen sich einige empirische Regeln für die Phasenumwandlungstemperatur des höchsten Phasenübergangs finden.

1. Bei gleichem Oktaeder führt eine Vergrößerung des Kationenradius zu einer niedrigeren Phasenübergangstemperatur.

2. Ein größerer Halogenradius erhöht die Phasenübergangstemperatur.

3. Die Phasenübergangstemperatur ist von der Elektronenkonfiguration abhängig. (Rössler (Rössler 1977) gibt einen systematischen Zusammenhang mit der Ligandenfeldstabilisierungsenergie an.)

4. 4d Metallionen verursachen tiefere Umwandlungstemperaturen als 5d Metallionen. (Rössler 1977)

Die Phasenübergänge werden durch eine Drehbewegung der Oktaeder um wenige Grad hervorgerufen (displazive Phasenübergänge). Eine einfache Erklärung dieses Verhaltens wird bei Brown (Brown 1964) mit Hilfe eines sterischen Modells beschrieben.
Dieses Modell bezieht sich auf das Radienvehältnis r von Kationenradius zum Radius der Tetraederlücke (in einem fcc-Gitter), in der dieses Kation liegt.
Ist dieses Radienverhältnis kleiner als 0.89, so sind die Strukturen bei Zimmertemperatur nicht kubisch. Dieses entspricht dem Prinzip, das Atome in Lücken nicht "klappern" dürfen. Die Oktaeder drehen sich um einige Grad, was eine Verkleinerung der Lücke bewirkt.
Bei einem Radienverhältnis $r>0.89$ sind die Kristalle bei Raumtemperatur zwar kubisch, führen aber bei tieferen Temperaturen Phasenübergänge durch.
Für $r>0.98$ behalten die A_2MX_6-Verbindungen ihre fcc - Struktur bis T=0K bei.
Betrachtet man die Gitterdynamik der Hexahalogenometallate, so findet man ein Weichwerden der Librationsmode des Oktaeders bei

Annäherung an den Phasenübergang. Diese Librationsmode beschreibt die Drehbewegung der Oktaeder, die für den Phasenübergang verantwortlich ist.

2.3 Normalmoden der kubischen (O_h^5) A_2MX_6-Verbindungen

Die Anzahl und das Transformationsverhalten der Normalmoden, die in kubischen A_2MX_6 - Verbindungen auftreten, können mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse bestimmt werden. (Turrell 1972).

Eine Raumgruppe G (z.B. O_h^5) enthält Gruppenelemente der Form, $\{R_i|\tau_i+v_i\}$, wobei R_i eine Punktgruppenoperation beschreibt und τ_i ein primitiver Translationsvektor ist. Die v_i beschreiben nichtprimitive Translationen, wie sie bei Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen auftreten. Enthält eine Raumgruppe weder Gleitspiegelebenen noch Schraubenachsen, d.h. $\{v_i\} = 0$. so wird sie symmorph genannt. Eine derartige Raumgruppe kann als semidirektes Produkt der Punktgruppe R, die aus den Elementen R_i besteht, und der dazugehörigen Translationsgruppe gebildet werden: $G = R \wedge T$.

Die symmorphe Raumgruppe O_h^5 kann somit in folgender Form zerlegt werden. $O_h^5 = O_h \wedge T_{fcc}$.

Da sowohl für die Lichtstreuung als auch Lichtabsorption die Impulsüberträge auf das Kristallgitter gegenüber der Ausdehnung der 1. Brillouinzone meistens zu vernachlässigen ist, ($q_{Ph} \sim 10^5$ cm^{-1} gegenüber Zonenrand der Brillonenzone $\sim 10^8$ cm^{-1}), genügt es, Zahl und Art der Normalmoden für den Γ - Punkt zu bestimmen.

Da dieser die volle Punktsymmetrie der Elementarzelle hat, muß in diesem Fall nur eine Punktgruppenanalyse für O_h durchgeführt werden. Als Beispiel für eine A_2MX_6 - Verbindung mit monoatomarem Kation diene K_2SnCl_6. Hier werden 27, zum Teil entartete, Normalmoden gefunden. Ihre Klassifizierung nach irreduziblen Darstellungen kann der Tabelle 2.1 entnommen werden.

O_h	n^{tot}	n^{ext}	n^{rot}	n^{acc}	n^{vib}		Aktivität
A_{1g}	1	0	0	0	1	xx+yy+zz	Raman
A_{2g}	0	0	0	0	0		
E_g	1	0	0	0	1	xx+yy-2zz, xx-yy	Raman
T_{1g}	1	0	1	0	0	Rotation	Silent
T_{2g}	2	1	0	0	1	(xy, yz, xz)	Raman
A_{1u}	0	0	0	0	0		
A_{2u}	0	0	0	0	0		
E_u	0	0	0	0	0		
T_{1u}	4	1	0	1	2	(x, y, z)	IR
T_{2u}	1	0	0	0	1		

Tab. 2.1 : Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse von K_2SnCl_6, Transformationsverhalten und Aktivität

Das Aussehen einiger Schwingungen wird in Abb. 2.2 gezeigt (Waschk 1979).

Das typische Ramanspektrum eines kubisches Hexahalogenometallats zeigt Abb. 2.3.

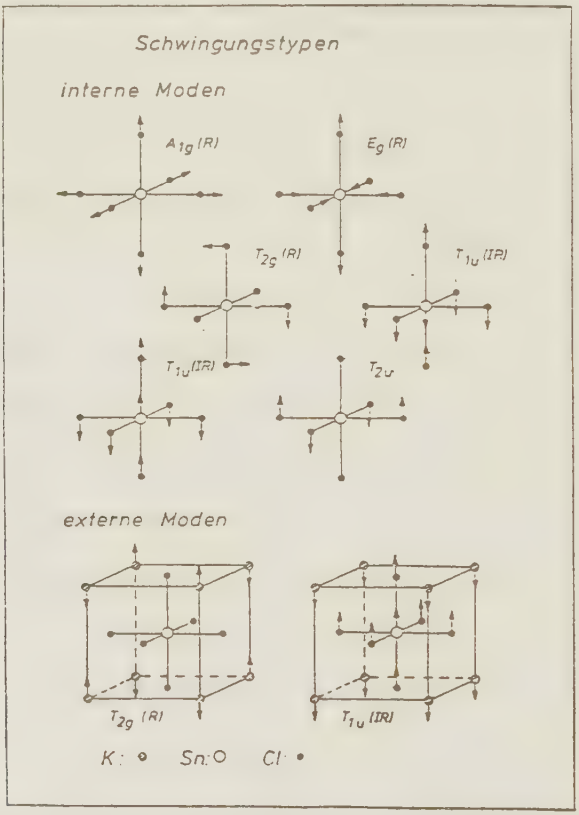


Abb. 2.2 : Einige Schwingungsmoden kubischer Hexahalogenometallate

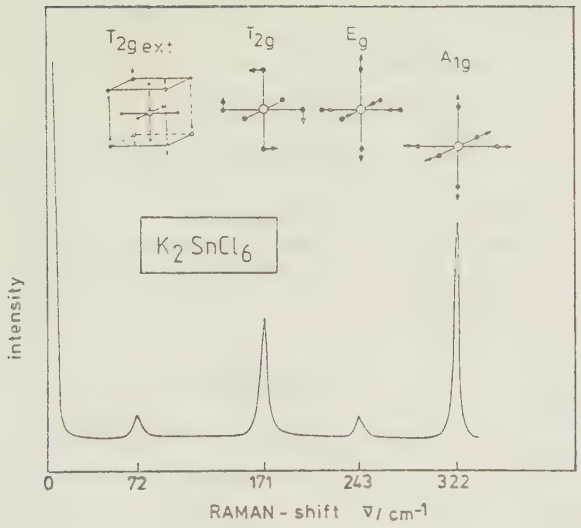


Abb. 2.3 : Ramanspektrum von K_2SnCl_6 (prinzipielles Aussehen)

O_h	n_{tot}	n_{vib}	n_{rot}		Aktivität
A_{1g}	1	1		xx+yy+zz	Raman
A_{2g}					
E_g	1	1		xx+yy-2zz,xx-yy	Raman
T_{1g}	1		1	Rotation	Silent
T_{2g}	2	2		(xy,yz,xz)	Raman
A_{1u}					
A_{2u}	1	1			
E_u	1	1			
T_{1u}	2	2		x,y,z	IR
T_{2u}	1		1		

Tab. 2.2 Zusätzliche Moden im Kubischen $(NH_4)_2SnCl_6$. Moden sind Tetraedermoden.

Werden die Alkaliatome durch das Molekül NH_4^+ ersetzt, wie z.B. in $(NH_4)_2SnCl_6$, so erhöht sich die Anzahl der Normalmoden um die Anzahl der zusätzlichen Freiheitsgrade.
Die zusätzlich auftretenden Schwingungen können der Tabelle 2.2 und der Abb. 2.4 entnommen werden.
Die in K_2SnCl_6 auftretenden Normalmoden für den Γ- Punkt lassen sich in folgende Gruppen unterteilen.

T_{1u}	akustische Moden
T_{2g}, T_{1u}	externe optische Moden
T_{1g}	Rotationsmode des Oktaeders
$A_{1g}, E_g, 2T_{2g}, 2T_{1u}, T_{2u}$	interne Oktaedermoden

In $(NH_4)_2SnCl_6$ kommen zusätzlich hinzu:

$A_{1g}, E_g, 2T_{2g}, A_{2u}, E_u, 2T_{1u}$	interne Tetraedermoden
T_{1g}, T_{2u}	Rotationsmoden des Tetraeders

Mit welchen Nachweismethoden die einzelnen Moden zu untersuchen sind, hängt von ihrer Symmetrie ab.
Mit Infrarotabsorption lassen sich nur Moden nachweisen, die sich wie ein Vektor bzw. Vektorkomponenten transformieren.
Für die Ramanstreuung muß das Transformationsverhalten der Mode das gleiche wie für Tensorkomponenten sein.
Das bedeutet, daß nur die Moden der Symmetrie T_{1u} infrarotaktiv sind, während sich für die Ramanstreuung Moden der Symmetrien A_{1g}, E_g und T_{2g} anbieten.

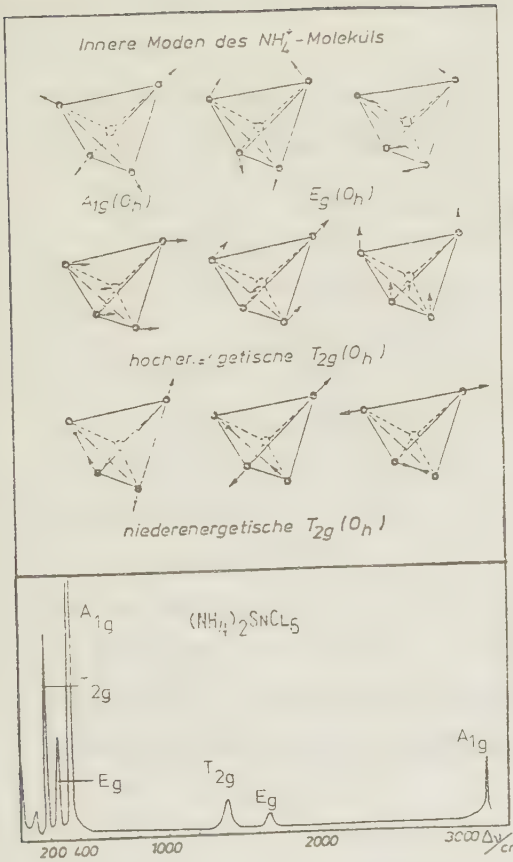


Abb. 2.4 :
Zusätzliche ramanaktive Schwingungen in $(NH_4)_2SnCl_6$ und dazugehöriges Ramanspektrum (schematisch). Die ungeraden Moden sind die gegenphasigen Bewegungen zweier Tetraeder in der Elementarzelle.

Die Moden mit den Symmetrien T_{2u} und T_{1g} und bei $(NH_4)_2SnCl_6$ zusätzlich A_{2u} und E_u sind in der kubischen Phase keiner der beiden Messmethoden zugänglich. In diesen Fällen muß der direkte Nachweis mit Hilfe der Neutronenstreuung erfolgen.
Die Einschränkung, daß die Rotationsmode T_{1g} nicht mit Ramanstreuung oder Infrarotabsorption untersucht werden kann, ist insofern gravierend, als daß sie direkt mit der Drehbewegung

der Oktaeder und somit mit dem Ordnungsparameter des Phasenübergangs verknüpft ist.

2.4 Gitterdynamik der Phasenübergänge am Beispiel K_2SnCl_6

K_2SnCl_6 durchläuft zwei Phasenübergänge bei T_{c1} = 262 K und T_{c2} = 255 K, die von der kubischen Hochtemperaturstruktur (O_h^5) zu einer orthorhombischen (D_{2h}^2) und letztendlich monoklinen Struktur (C_{2h}^5) führen (Henkel 1980b, Kugler 1979).
Diese Phasenübergänge werden von weichwerdenden optischen Phononen getrieben. Dieses sind die Librationsmoden, d.h. die Winkelschwingungen der oktaedrischen Moleküle $SnCl_6^{2-}$. Beim ersten Phasenübergang T_{c1} drehen sich die Oktaeder um eine Linearkombination von Drehungen um die [100] und [010] Achsen um einige Grade aus ihren Ruhelagen. Dabei verläuft die Bewegung innerhalb einer (100) Ebene gleichphasig, während die Drehungen in benachbarten Ebenen um 180° phasenverschoben sind. Diese gegenphasige Drehung entspricht einer Kondensation des dazugehörigen Phonons am X - Punkt.
Bei T_{c2} drehen sich alle Oktaeder gleichphasig um [110], was einem Weichwerden der Librationsmode am Γ- Punkt entspricht. (Abb. 2.5).
Das Weichwerden der Librationsmoden kann in der kubischen Phase mit der in dieser Arbeit hauptsächlich benutzten Messmethode, der Ramanspektroskopie, nicht untersucht werden. Die Librationsmoden haben aus Symmetriegründen in der Punktgruppe O_h verschwindende Ramantensorkomponenten. Dazu kommt, daß die Kondensation am X - Punkt

wegen des großen Impulsübertrages a priori nicht untersucht werden kann.

Unterhalb von T_{c1} sind aber infolge der Symmetrieerniedrigung die Librationsmoden ramanaktiv.

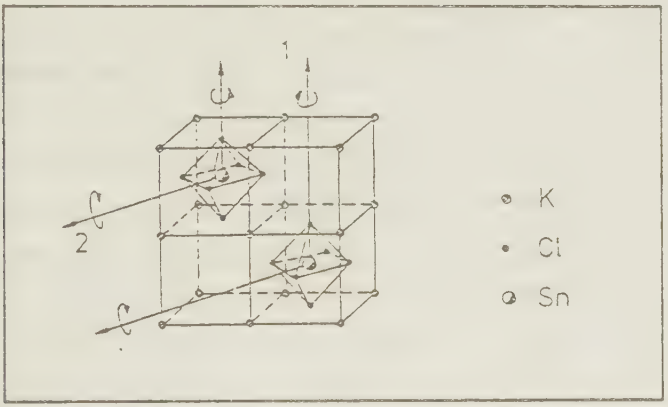


Abb. 2.5 : Mechanismus der Phasenübergänge in K_2SnCl_6. Der Übersicht halber wird nur eine Drehung um [100] gezeigt.

Dazu kommt, daß der von einem X - Punkt-Phonon getriebene Phasenübergang mit einer Verdoppelung der Elementarzelle verbunden ist. Dieses bedeutet, daß die Brillouinzone halbiert wird, und damit wird in diesem Fall der ehemalige X - Punkt der Struktur mit der Symmetrie O_h nun zu einem Γ-Punkt der niedersymmetrischen Struktur. Die Librationsmoden werden ramanaktiv.

Die einzige Messmethode, die einen direkten Nachweis der Librationsmode in der kubischen Struktur zuläßt, ist die inelas-

tische Neutronenstreuung. Vogt und Mitarbeiter (Vogt 1981) haben mit dieser Methode das temperaturabhängige Verhalten der Librationsmode am X - Punkt untersucht und bei Annäherung an den Phasenübergang ein Absinken der quadratischen Phononenfrequenz um 1.68 cm^{-2}/K beobachtet.

Unterhalb des Phasenüberganges werden durch die Symmetrieerniedrigung weitere Moden ramanaktiv. Dieses sind einerseits Moden vom Γ- Punkt, deren Transformationsverhalten nun zu dem von Tensorkomponenten geworden ist, andererseits sind durch die Halbierung der Brillouinzone ehemalige X - Punkt-Moden auf den Γ- Punkt "gefaltet" und je nach Symmetrie ramanaktiv geworden.

Ein Tieftemperaturspektrum zeigt Abb. 2.6 (Henkel 1980b).

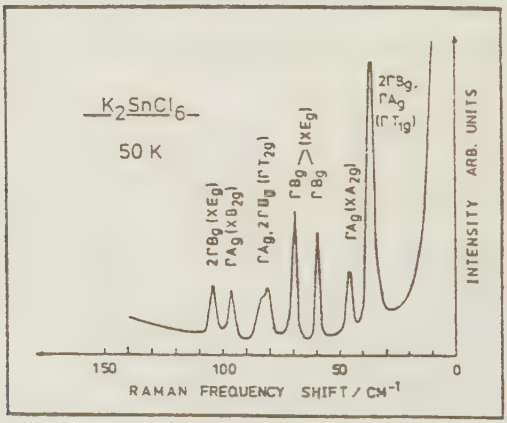


Abb. 2.6 : Tieftemperaturspektrum von K_2SnCl_6

Für den Phasenübergang T_{c1} ist die Mode mit der Symmetrie Γ_{A_g} verantwortlich; diese wird in der kubischen Phase zu $X_{A_{2g}}$. Für den Phasenübergang T_{c2} sind die nicht merklich aufgespaltenen Moden Γ_{B_g} und Γ_{A_g} verantwortlich, die in der kubischen Phase der dreifach entarteten Librationsmode $\Gamma_{T_{1g}}$ entsprechen. Winter und Mitarbeiter (Winter 1976) fanden für die Mode $X_{A_{2g}}$ eine Temperaturvariation der quadratischen Ramanverschiebung von 9.6 cm^{-2}/K in der Nähe des Phasenübergangs. Unterstützt wird die Modenidentifizierung für die "soft" Moden durch Brillouin-(Henkel 1980a, Henkel 1980b) und Ultraschallmessungen (Pelzl 1981) an K_2SnCl_6, die die Kopplung der weichwerdenden optischen Moden an das elastische Verzerrungsfeld untersuchen und zwar in der kubischen Phase. Die hier auftretende elastische Anomalie der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten $C_{11} - C_{12}$ (Abb. 2.7) deutet ebenfalls auf das X - Punkt Phonon $X_{A_{2g}}$ als für den Phasenübergang T_{c1} verantwortlich hin. Es kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß am Phasenübergang nicht nur ein optisches, sondern auch ein akustisches Phonon selbst beteiligt ist.
Nach Dispersionsrechnungen von o'Leary und Wheeler (o'Leary 1970) und Chodos und Berg (Chodos 1979) ist am X - Punkt die transversalakustische Schwingung die tiefliegendste Mode.
Um dieses direkt zu kontrollieren wurde inelastische Neutronenstreuung an akustischen Phononen in K_2SnCl_6 vorgenommen. Gleichzeitig sollte überprüft werden, ob die Kopplung des optischen Phonons am X-Punkt an das elastische Verzerrungsfeld über die Ordnungsparameterfluktuationen (Henkel 1980a) tatsächlich nur in der Nähe des Γ- Punktes die Dispersion des

akustischen Phonons und damit die Schallgeschwindigkeit beeinflußt.

Diese Messung wurde am Universitätsdreiachsenspektrometer (UNIDAS) in der KFA Jülich durchgeführt.

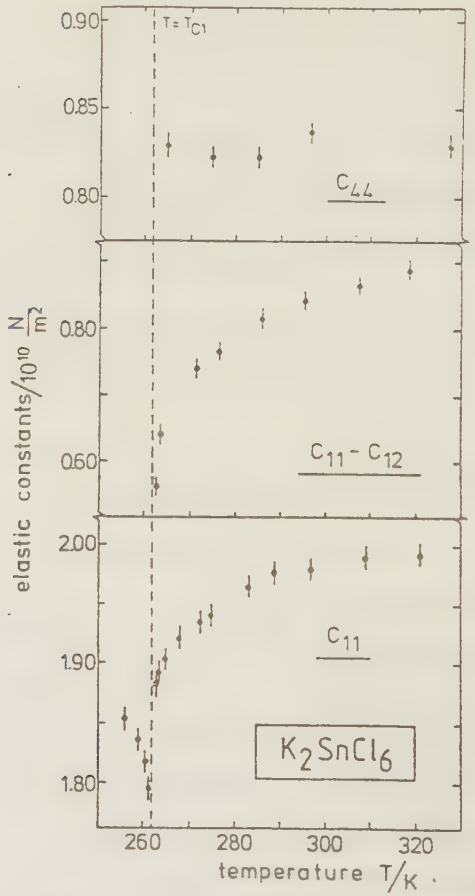


Abb. 2.7 :
Elastische Konstanten von K_2SnCl_6
(Henkel 1980b)

3. NEUTRONENSTREUUNG AN K_2SnCl_6

3.1 Grundlagen der inelastischen Neutronenstreuung

Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits gezeigt, unterliegen optische Absorption und Ramanstreuung einigen drastischen Einschränkungen bzgl. der Messung von Phononenspektren in Kristallen. Diese Einschränkungen sind:

1. Wegen des geringen möglichen Impulsübertrages ist der Messbereich auf 1 °/oo der Brillouinzone beschränkt.
2. Aus Symmetriegründen sind nicht alle Phononenmoden raman - bzw. infrarotaktiv.

Warum nun inelastische Neutronenstreuung gut geeignet ist, die Dispersionen der Phononen d.h. $\omega(k)$ innerhalb der gesamten Brillouinzone zu messen, soll in diesem Kapitel kurz beschrieben werden.
Um inelastische Effekte, d.h. in unserem Fall Streuung von Neutronen an Phononen durchführen zu können, müssen die Neutronen mit dem Festkörper wechselwirken. Diese W.w. erfolgt entweder mit den Kernen der einzelnen Atome im Kristallverband, oder auch, da Neutronen einen Spin besitzen, mit magnetischen Momenten des Kerns oder der Hülle.
Wir wollen uns hier nur mit der Kernwechselwirkung beschäftigen.

Mit Hilfe der de Broglie-Beziehung kann den Neutronen eine Wellenlänge zugeordnet werden.

$$\lambda = h / \sqrt{3kTm}$$

Für thermische Neutronen erhält man $\lambda \sim 0.145$ nm.
Dieses entspricht ungefähr den interatomaren Abständen im Gitter und ist somit um ein Vielfaches größer als die Ausdehnung eines Atomkernes. ($r_{Kern} \sim 10^{-6}$ nm)
Dieses bedeutet, daß die Streuung am Atomkern winkelunabhängig ist (s - Wellenstreuung).
Der Zustand des Neutrons bei einem Streuprozeß kann somit beschrieben werden als:

$$\psi(r) = e^{i\underline{k}\underline{r}} - \frac{b}{|\underline{r}|} e^{i|\underline{k}||\underline{r}|}$$

Die charakteristische Größe für diesen Streuprozeß ist die Streulänge b.
Eine anschauliche Vorstellung über die Streuung an statischen, gitterförmig angeordneten Atomkernen liefert das Huygenssche Prinzip. Es besagt, daß sich von jedem der Streuzentren kugelförmige Wellenfronten fortbewegen. Wie bei der Röntgenstreuung erhält man die Bragg - Bedingung für konstruktive Interferenzen.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Phi/2$$

λ : Wellenlänge d : Atomebenenabstand Φ : Streuwinkel

In einem realen Kristall bewegen sich die Atome um ihre Ruhelagen. Dieses bedeutet, daß nicht alle Teilchen einer Ebene

gleichphasige Partialwellen erzeugen. Dieses besagt, sie tragen nicht vollständig zur konstruktiven Interferenz bei. Diese Intensitätsverminderung wird durch den Debye - Waller - Faktor beschrieben.

Bei der inelastischen Neutronenstreuung besitzen die gestreuten Neutronen eine andere Energie und Wellenlänge als die einfallenden Neutronen. Ursache hierfür können sich bewegende Streuzentren, z.B. Gitterschwingungen, sein.

Hierzu muß die Frage gelöst werden, unter welcher Bedingung konstruktive Interferenzen in diesem Fall möglich sind.

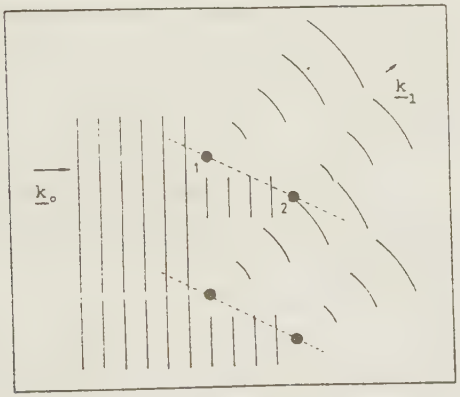


Abb. 3.1 : Zur Streuung von Neutronen an einem Gitter (Eckold 1982)

In Abb. 3.1 bezeichnet $\underline{k}_o$ den Wellenvektor der einfallenden Neutronenwelle mit der Frequenz ν_o, und $\underline{k}_1$ bzw. ν_1 charakterisieren die gestreuten Neutronen.

Konstruktive Interferenzen werden erzeugt, wenn der Phasenunterschied der ausfallenden Wellen ein Vielfaches der Neutronenwellenlänge ist. Als zusätzliche Bedingung bei bewegten Teilchen kommt hinzu, daß das Teilchen 2 beim Auftreffen der Wellenfront die "richtige" Position einnehmen, d.h. in der Netzebene liegen muß, wenn Teilchen 1 beim Auftreffen in der Netzebene gelegen hat. Wo sich das Teilchen 2 zu anderen Zeiten aufhält, ist unerheblich.

Wird das Teilchen 1 zur Zeit t=0 am Ort r=0 und das Teilchen 2 am Ort r zur Zeit t von der einfallenden Wellenfront getroffen, so haben die von ihnen ausgehenden Partialwellen den Phasenunterschied:

$$\Delta\psi = 2\pi\nu_1 t - \underline{k}_1 \cdot \underline{r}$$

Die Zeit t ist die Zeit, die die einfallende Welle benötigt, um das Teilchen 2 zu erreichen:

$$t = \underline{k}_0 \cdot \underline{r} \;/\; (2\pi\nu_0)$$

Das bedeutet:

$$\Delta\psi = \frac{\nu_1}{\nu_0}\,\underline{k}_0 \cdot \underline{r} - \underline{k}_1 \cdot \underline{r}$$

$$= (\underline{k}_0 - \underline{k}_1)\cdot\underline{r} - \frac{\underline{k}_0}{\nu_0}\,(\nu_0 - \nu_1)\,\underline{r}$$

$$= (\underline{k}_0 - \underline{k}_1)\cdot\underline{r} - 2\pi\,(\nu_0 - \nu_1)\,t$$

$$= \underline{Q}\underline{r} - 2\pi\nu t$$

Der relative Streubeitrag eines Teilchens ist durch cos $\Delta\psi$ gegeben. Die Streuintensität allgemein ist gegeben durch $I = \int G(\underline{r},t) \cos(\underline{Q}\underline{r} - 2\pi\nu t)\, d\underline{r}\, dt$ wobei $G(\underline{r},t)$ die Wahrscheinlichkeit ist, zur Zeit t ein Teilchen am Ort $\underline{r}$ zu finden, wenn zur Zeit O am Ort O eines vorhanden war. Die Streuintensität ist somit dann maximal, wenn die Teilchenbewegung durch eine ebene Welle beschrieben wird, die charakterisiert ist durch den Wellenvektor $\underline{Q}$ und der Frequenz ν.
Energie und Impulserhaltung für diesen Streuprozeß können folgendermaßen geschrieben werden:

$$\hbar\underline{Q} = \hbar\underline{k}_0 - \hbar\underline{k}_1$$
$$h\nu = h\nu_0 - h\nu_1$$

Damit nun ein derartiger Streuprozeß vonstatten gehen kann, muß ein Energieübertrag von $h\nu$ und ein Impulsübertrag von $\hbar\underline{Q}$ mit einem Neutron möglich sein.
Die mittlere Energie für thermische Neutronen beträgt 25 meV, dieses sind ca. 200 cm^{-1}. Dieser Wert ist typisch für Gitterschwingungsenergien. Der k-Wert eines thermischen Neutrons beträgt bei einer Wellenlänge von etwa 0.145 nm $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sim 4.3\ 10^8\ cm^{-1}$. Typische k-Werte für den Rand einer Brillouinzone in einem Kristall sind etwa $10^8\ cm^{-1}$.
Diese beiden Eigenschaften, Energie und Impuls von Neutronen sind gleich groß wie Energie und Impuls von Phononen machen die inelastische Neutronenstreuung zu einem einzigartigen Werkzeug für die Untersuchung der Dispersionsrelationen von Phononen in Kristallen.

Eine weitere selektive Eigenschaft der inelastischen Neutronenstreuung ist für die Identifizierung von Phononenmoden wichtig. Da der relative Beitrag von sich bewegenden Teilchen proportional $\cos(\underline{Q}\underline{r} - 2\pi\nu t)$ ist, können Teilchenbewegungen senkrecht zum Impulsübertrag $\hbar\underline{Q}$ nicht zur konstruktiven Interferenz beitragen. ($\underline{Q}\underline{r} = 0$), weil das zeitliche Mittel für $\cos(2\pi\nu t)$ null ergibt.

Dieses ergibt die Möglichkeit, durch die Streugeometrie nur bestimmte Moden sichtbar werden zu lassen (Kap. 3.5).

Weiterführende Berechnungen zur Streutheorie können in verschiedenen Büchern gefunden werden z.B. (Eckold 1982, Springer 1972, Dolling 1974, Dorner 1982), bzw. in den darin angegebenen Literaturstellen.

Das wesentliche Ergebnis für die inelastische Neutronenstreuung an Phononen im Festkörper ist in der folgenden Formel der kohärenten Streufunktion wiedergegeben (Eckold 1982).

$$S_{koh}(\underline{Q},\nu) = e^{-\langle(\underline{Q}\underline{u})^2\rangle_T} \sum_{\underline{G}} \sum_{q\sigma} \frac{\hbar}{4\pi M \nu_{q\sigma}} |\underline{Q}\underline{e}_{q\sigma}|^2 \, \delta(\underline{Q} - \underline{G} - \underline{q})$$
$$(n_{q\sigma} + 1)\, \delta(\nu - \nu_{q\sigma}) + n_{q\sigma}\, \delta(\nu + \nu_{q\sigma})$$

Dabei sind $n_{q\sigma}$ und $\nu_{q\sigma}$ die Besetzungszahl und die Energie des Phonons, das durch den Phononenzweig σ und den Wellenvektor $\underline{q}$ charakterisiert ist. $\underline{e}_{q\sigma}$ ist der dazugehörige Polarisationsvektor und M die Masse des schwingenden Atoms. $e^{-\langle(\underline{Q}\underline{u})^2\rangle_T}$ ist der intensitätsmindernde Debye - Waller Faktor.

Der Einfachheit halber ist die Streufunktion für ein Gitter mit nur einem Atom pro Elementarzelle angegeben.
Einige Eigenschaften sind sofort erkennbar.

1. Die Intensität nimmt mit steigender Phononfrequenz ab ($S \sim \frac{1}{\nu}$).

2. Die Intensitätnimmt mit größer werdendem $|\underline{Q} \cdot \underline{e}_{q_\sigma}|^2$ zu.

Dieses bedeutet, daß:

a) der Polarisationsvektor möglichst parallel zum Impulsübertrag und

b) der Impulsübertrag möglichst groß sein soll.

2b) unterliegt einer Einschränkung: bei zu großen $\underline{Q}$ nimmt der Debye - Waller Faktor überhand.

Für praktische Anwendung an einem realen Neutronenspektrometer erreicht man allerdings in der Regel nicht so große Impulsüberträge, als daß der Debye - Waller Faktor sich störend bemerkbar macht.

3.2 Prinzip einer Dreiachsenspektrometers

Um Dispersionskurven eines Festkörpers mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung untersuchen zu können, müssen Energie-und Impulübertrag der Neutronen auf die Phononen möglichst genau bestimmt werden.
Eine der verschiedenen Möglichkeiten ist das Dreiachsenspektrometer, eine schematische Darstellung zeigt Abb. 3.2.

Die aus dem Reaktor kommenden thermischen Neutronen fallen auf den Monochromatorkristall. Dort wird mit Hilfe der Bragg - Reflexion eine definierte Eingangsenergie der Neutronen eingestellt. Die nun "monochromatischen" Neutronen fallen auf den zu untersuchenden, orientierten Kristall.

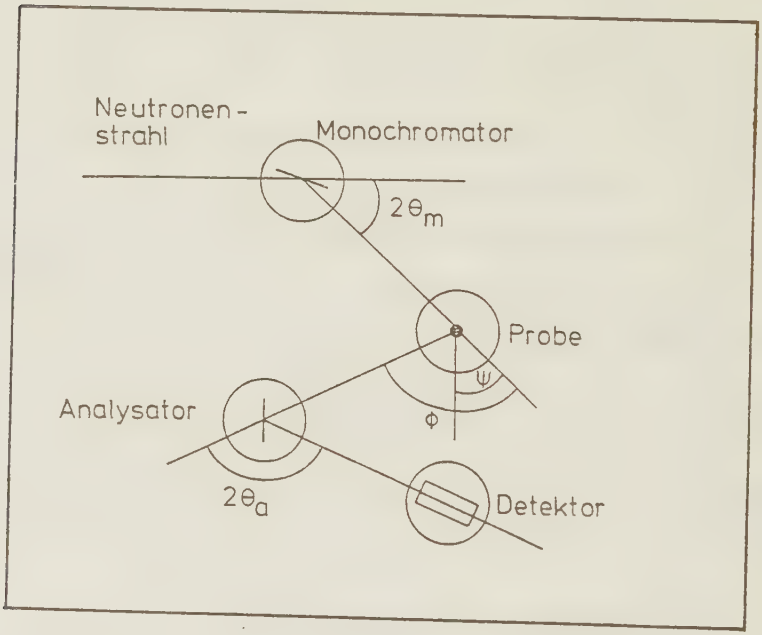


Abb. 3.2 : Prinzipieller Aufbau eines Dreiachsenspektrometers.

Die hier gestreuten Neutronen werden von einem Analysatorkristall, wiederum mit Hilfe der Bragg - Reflexion, nach ihrer Energie sortiert und von einem Detektor (^3He, BF_3) nachge-

wiesen. Die drei Drehachsen, die dieser Art von Spektrometer ihren Namen geben, sind die Drehachsen durch den Monochromatorkristall, durch die Probe und durch den Analysatorkristall. Zwischen den drei Drehachsen befinden sich Kollimatoren, um die Strahldivergenz zu begrenzen.

Das Aussehen der Streukonfiguration im $\underline{k}$-Raum wird in Abb. 3.3 (Dolling 1974) gezeigt. Der gesamte Streuprozeß findet in dieser Anordnung in einer Ebene statt.

Energie und Impulserhaltung können durch folgende drei Gleichungen beschrieben werden:

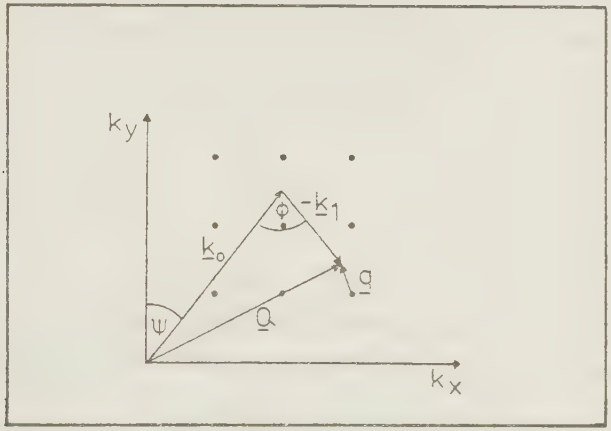


Abb. 3.3 : Streukonfiguration eines Dreiachsenspektrometers im $\underline{k}$ - Raum

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(k_{ox}^2 + k_{oy}^2 - k_{1x}^2 - k_{1y}^2\right) = \pm h\nu_q$$

$$k_{ox} - k_{1x} = Q_x = 2\pi\tau_x + q_x \qquad \tau_x,\ \tau_y : \text{reziproke Gittervektoren}$$

$$k_{oy} - k_{1y} = Q_y = 2\pi\tau_y + q_y$$

daraus folgt:

$$Q_x = -|\underline{k}_o| \sin\Phi - |\underline{k}_1| \sin(\Phi-\Psi)$$

$$Q_y = +|\underline{k}_o| \cos\Phi - |\underline{k}_1| \cos(\Phi-\Psi)$$

In der Regel werden Energie und Impuls der einfallenden Neutronen konstant gehalten. $|\underline{k}_1|^2$, d.h. die Energie der gestreuten Neutronen, wird durch den Analysatorwinkel bestimmt und somit sind Q_x bzw. Q_y durch Φ und Ψ bestimmt.

3.3 Aufbau des UNIDAS

Das Universitätsdreiachsenspektrometer (UNIDAS) ist an den Reaktorkern der FRJ - 2 (DIDO) der KFA Jülich angeschlossen. Abb. 3.4 zeigt den Grundriß des Aufbaus.
Die Neutronen gelangen durch einen Strahlrohreinschub aus dem Reaktorkern in den Monochromator. Dieser ist aus Platzgründen als Doppelmonochromator gebaut. Doppelmonochromatoren bieten gegenüber einfachen Monochromatoren den Vorteil, daß der Ausgangsstrahl für alle eingestellten Energien die gleiche Position beibehält. Die Probe wird auf einem Probentisch von 800 mm Durchmesser und einer Tragfähigkeit von 15 kN montiert.

Dieser Probentisch kann Zusatzgeräte wie Kryostaten, Öfen, Magnete usw. aufnehmen.

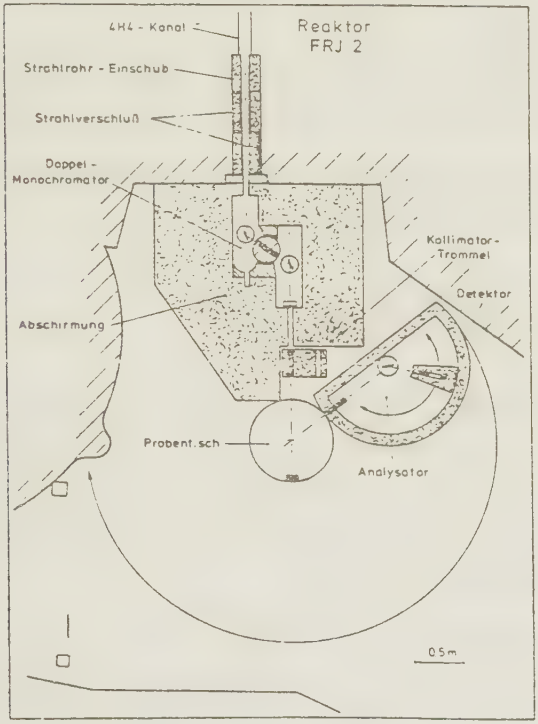


Abb. 3.4 : Grundriß des Universitätsdreiachsenspektrometers (UNIDAS) (Eckold 1982)

Der Strahlquerschnitt am Probenort beträgt maximal 35 x 90 mm^2.
Der Neutronenfluß am Probenort 2 x 10^6 cm^{-2} s^{-1}.

Analysatorkristall und ^3He - Detektor sind in einer gemeinsamen Abschirmung von 15 kN Gewicht montiert.
Der Analysator wird auf einem geschliffenen Glasboden mit Hilfe eines Luftkissen positioniert. Der Hub beträgt dabei nur 0.02 mm, um die hohe Positioniergenauigkeit von besser als 0.01° zu erreichen.
Die Steuerung des Spektrometers erfolgt vollautomatisch mit Hilfe eines PDP 11 Rechners, der von drei "Terminals" angesprochen werden kann. Das Reaktorgebäude muß somit nur von Zeit zu Zeit betreten werden.

3.4 Zielsetzung der Messung an K_2SnCl_6

Von Henkel und Mitarbeitern (Henkel 1980a) und Pelzl und Mitarbeitern (Pelzl 1981) wurde bei Annäherung an den Phasenübergang T_{c1} = 262 K in K_2SnCl_6 sowohl mit Brillouin-als auch mit Ultraschallmessung eine starke Anomalie der elastischen Konstanten $(C_{11} - C_{12})$ gefunden. (Abb. 2.7)
Die Änderungen betragen etwa 25 -30%.
Diese starke Anomalie wurde auf die Kopplung des elastischen Verzerrungsfeldes an die Quadrate der Ordnungsparameterkomponenten zurückgeführt (Henkel 1980a). Danach induziert ein weichwerdendes optisches Phonon am X - Punkt ($X_{A_{2g}}$ - Librationsmode) den Phasenübergang T_{c1}. Eine Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes ist aus Symmetriegründen nur an die Quadrate der Ordnungsparameterkomponenten möglich. Das direkte Produkt der Darstellung $X_{A_{2g}}$ mit sich selbst enthält außer X - Punkt Darstellungen auch Darstellungen vom

Γ- Punkt:

$$X_{A_{2g}} \cdot X_{A_{2g}} = \Gamma_{A_{1g}} + \Gamma_{E_g} + X - \text{Darstellungen}$$

Diese können an das elastische Verzerrungsfeld ankoppeln. Nur diese Kopplung bewirkt eine alleinige Renormierung der elastischen Konstanten $(C_{11}-C_{12})$, entspricht also den Messergebnissen.

Diese Berechnungen führten zu der Voraussage einer orthorhombischen Struktur (D_{2h}^2) in der Phase zwischen 262K und 255K. Die Ultraschallmessungen (Pelzl 1981) zeigen jedoch in der Nähe des Phasenübergangs einen 5K breiten Bereich anomaler Dämpfung, der bisher nicht geklärt ist. Da, wie im Kap. 2.4 bereits ausgeführt, am X - Punkt die tiefliegendste Mode die transversale akustische ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese nicht auch einen Einfluß auf den Phasenübergang hat. Eine Möglichkeit wäre ein Weichwerden dieser Mode unabhängig vom optischen Phonon, eine andere Möglichkeit wäre eine direkte Ankopplung der akustischen Mode an die optische Schwingung. Solche Kopplungsterme können nur dann von Null verschieden sein, wenn ihr Transformationsverhalten die vollständig symmetrische Darstellung enthält. Nur dann ist diese Wechselwirkung invariant gegenüber allen Symmetrieoperationen des Kristalls. Die akustische Mode hat am X - Punkt die Symmetrie X_{E_u}. Es zeigt sich, daß in niedrigster Ordnung nur eine Kopplung zwischen den quadratischen Normalkoordinaten des optischen und des akustischen Phonons möglich ist.

Dieses ist eine Kopplung 4. Ordnung, und somit sollte die Renormierungsenergie kleiner sein als bei der Kopplung der quadratischen Ordnungsparameterkomponenten an das elastische Verzerrungsfeld.

Nähere Informationen über das temperaturabhängige Verhalten dieser Mode sollten mit der Neutronenstreuung erhalten werden. Die [110] Richtung wurde gewählt, um gleichzeitig Aussagen über die Schallgeschwindigkeit in dieser Richtung im Vergleich zu den Ultraschall - und Brillouinmessungen zu bekommen.

3.5 Streugeometrie für die Messung von TA2 längs [110]

Abb. 3.5 zeigt zwei benachbarte Brillouinzonen von K_2SnCl_6. Die Richtung [110] führt vom Γ- Punkt längs des Σ - Weges zum K - Punkt der BZ und weiter zum X - Punkt der benachbarten Zone.

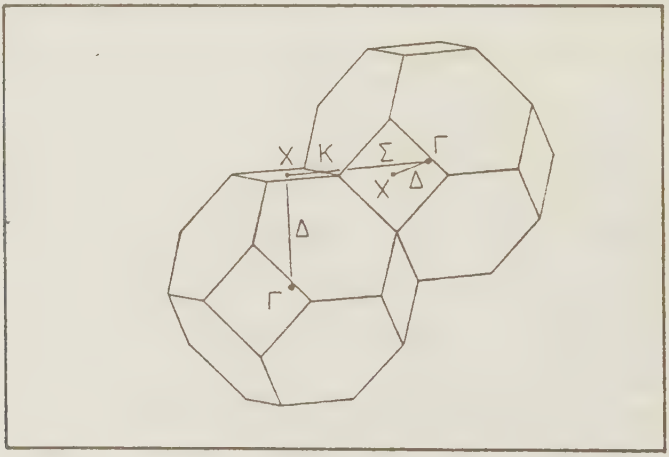


Abb. 3.5 : Zwei benachbarte Brillouinzonen von K_2SnCl_6

Abb. 3.6 zeigt einen Schnitt in der Ebene, die durch die [100] und [010]Richtung aufgespannt wird.
In ihr sind die Impulsüberträge $\hbar\underline{Q}$ eingezeichnet, die für diese Messung benutzt wurden.

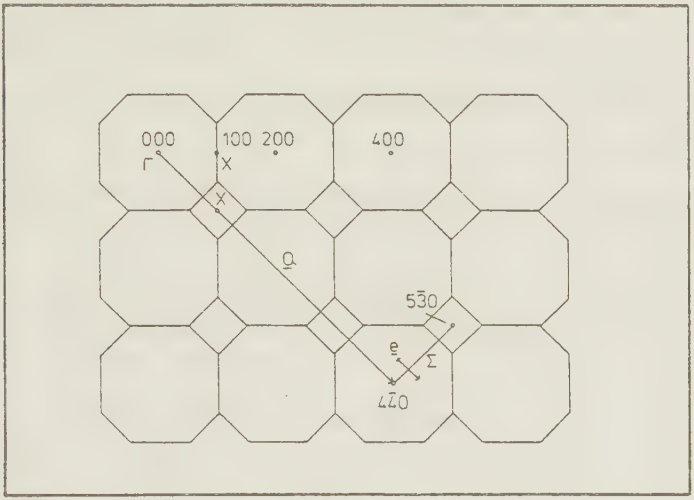


Abb. 3.6 : Schnitt durch Brillouinzonen von K_2SnCl_6 senkrecht zu $\underline{k}_z$. Ebene wird durch [100] und [010]aufgespannt.

Da die Streuintensität $I \propto (\underline{Q}\cdot\underline{e})^2$ ist, wurde eine Brillouinzone mit möglichst hoher Indizierung gesucht, die, unter den apparativen Einschränkungen, maximale Intensität versprach. Die Streuanordnung erlaubt einen maximalen Streuwinkel von 130°. Die Wellenlänge der einfallenden Neutronen betrug 2.36 Å, welches einem Impuls von 2.66 $Å^{-1}$ entspricht ($|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$).* Der maximale Impulsübertrag beträgt somit gemäß:

* 1 Å = 10^{-10} m

$$|\underline{k}_1| = |\underline{k}| \; 2\sin \; \Phi/2$$

$$K_{max} = 4{,}82 \; \text{Å}^{-1}$$

Gewählt wurde der Weg von $4\bar{4}0$ (Γ- Punkt) nach $5\bar{3}0$ (X - Punkt). Diese Streuanordnung bot den Vorteil, daß der Polarisationsvektor von TA2 für den gesamten Weg von Γ nach X nahezu parallel zum Impulsübertrag lag, wohingegen sowohl TA1 als auch das longitudinale akustische Phonon senkrecht zu $\underline{Q}$ lagen und somit keine Intensität von ihnen zu erwarten war. Dieses schloß die Möglichkeit einer Verwechslung aus. In dem untersuchten Energiebereich erschienen somit nur die weichwerdenden Librationsmode und TA2.

Je nach Steigung der Dispersionskurve wurden positive bzw. negative Energieüberträge benutzt, um die Spektrometerauflösung zu optimieren, d.h. eine maximale "Fokussierung" der Phononen zu erreichen (Abb. 3.7).

Die Scans erfolgten zum Teil mit konstantem Q - Übertrag (constant Q - Scans), zum Teil als kombinierte Scans (Q und ν werden von Punkt zu Punkt verändert).

In Anhang B ist als Beispiel ein Messprotokoll zu sehen. Die Probe bestand aus einem K_2SnCl_6 Einkristall von ca. 1.5 cm^3 Volumen bei einer Ausdehnung von ca. 20 mm, der aus salzsaurer Lösung gezogen wurde.

Es zeigte sich, daß ca. 90% des Kristalls zu einer Domäne gehörten. Der Keim war um einige Grad gegenüber dem Rest des Kristalls verkippt.

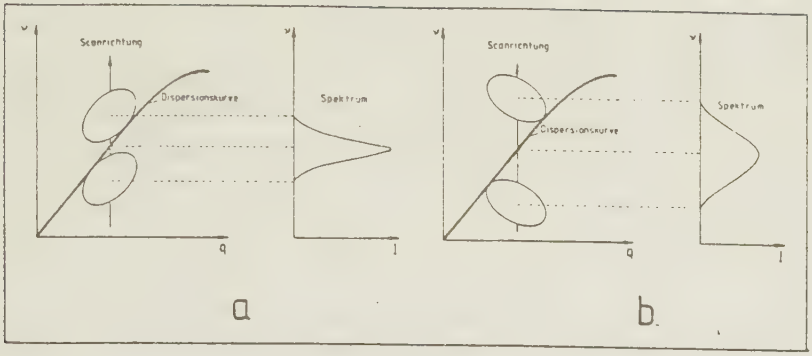


Abb. 3.7 : "Phononenfokussierung" bei der Neutronenstreuung (Eckold 1982)
a) fokussierender "scan"
b) defokussierender "scan"

Während der Messung befand sich der Kristall in einem "closed cycle" Kryostat der Firma Leybold-Heraeus. Die Temperaturkonstanz war besser als 0.07 K über einen Zeitraum von 50 h.

3.6 Ergebnisse der Neutronenstreuung an K_2SnCl_6

Abb. 3.8 zeigt die Ergebnisse der Neutronenstreumessungen an K_2SnCl_6 im Vergleich mit Ultraschalldaten.
In dem dieser Messung zugänglichen Bereich des Q - Raums ($q > 0.1 \sqrt{2}\, q_x$) konnte keine Anomalie in der Schallgeschwindigkeit bei Annäherung an den Phasenübergang festgestellt werden. Dieses bestätigt die Berechnungen (Henkel 1980a), daß

eine Ankopplung der optischen Mode X_{A2g} nur in unmittelbarer Umgebung des Γ- Punktes zu erwarten ist.

Die Brillouin- und Ultraschallmessungen liefern nämlich $\omega(\underline{Q})$ für $\underline{Q}$-Überträge, die wenigstens zwei Größenordnungen kleiner sind als bei Neutronenstreuung. (10^4 cm^{-1} gegenüber 10^7 cm^{-1}).

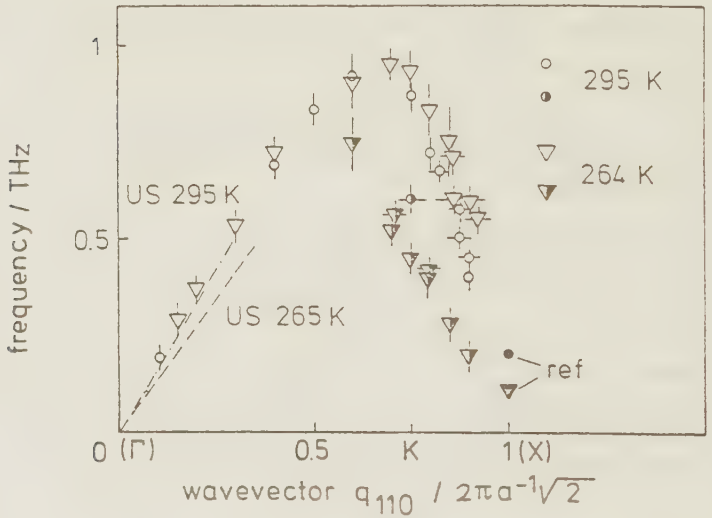


Abb. 3.8 : Temperaturabhängige Neutronenstreuung am transversal akustischen Phonon TA2 im Vergleich mit Ultraschalldaten von Pelzl et al. (Pelzl 1981)
ref: (Vogt 1981)

Zusätzlich wurde eine leichte Erhöhung der Energie des akustischen Phonons TA2 in der Nähe des X - Punktes bei Annäherung an den Phasenübergang beobachtet, während die optische Librationsmode absinkt.

Es findet somit keine messbare Ankopplung von TA2 am X - Punkt an die Librationsmode statt.

Die leichte Anhebung der Energie von TA2 kann auch ohne Gegenwart eines Phasenübergangs mit einem einfachen Model erklärt werden. Eine Ww. mit optischen Phononen ist dazu nicht notwendig. Es wurde eine lineare Kette, bestehend aus zwanzig gleichen Bausteinen, mit periodischer Randbedingung und Übernächsternachbarwechselwirkung gewählt. Mit Hilfe von Verfahren von Wilson (Wilson 1971) und aus dem EISPACK Guide (Eispack 1976) wurden Eigenwerte und Eigenvektoren dieses Systems berechnet. (Anhang C) Abb 3.9 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen. Es konnte die Dispersionskurve der Messung selbst mit diesem einfachen Modell simuliert werden, mit Ausnahme des Bereichs kleiner Wellenvektoren, wo dieses Model nichtlineares Verhalten für die Dispersion liefert.

Durch 20% Erhöhung der Nächstenachbarwechselwirkung und leichtes Absenken der Übernächstenachbarwechselwirkung (ca. 5%) wird die Modenenergie für große Wellenvektoren um ca. 20% angehoben, während der Bereich kleiner $\underline{k}$ unverändert bleibt.

Dieses Modellsoll nicht die tatsächlichen Verhältnisse im Kristall beschreiben, sondern nur zeigen, daß ein Phasenübergang für die Beschreibung des akustischen Phonons nicht direkt notwendig ist.

Inwieweit die Änderung der Kraftkonstanten von der Nähe des Phasenübergangs abhängt, bleibt hierbei unberücksichtigt.

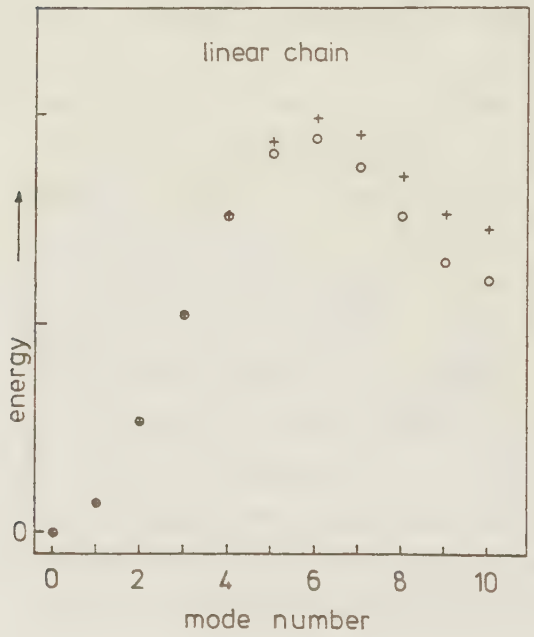


Abb. 3.9 :
Dispersion einer linearen Kette von 20 Atomen mit Übernächsternachbarwechselwirkung.
O und + bezeichnen zwei verschiedene Sätze von Kraftkonstanten.

4. RAMANSTREUUNG AN A_2MX_6 – VERBINDUNGEN

Wie in Kap. 2 gezeigt sind bei den kubischen Hexhalogenometallaten mit einatomigen Kationen vier Ramanmoden gruppentheoretisch erlaubt. Dieses sind die dreifach entartete Gitterschwingung T_{2gext}, die dreifach entartete Oktaedermode T_{2g}, eine zweifach entartete Oktaedermode E_g und die vollständig symmetrische Mode A_{1g}. Abb. 2.3 zeigt ein typisches Ramanspektrum.

4.1 Experimenteller Aufbau

Abb. 4.1 zeigt den experimentellen Aufbau für die Ramanstreuung.

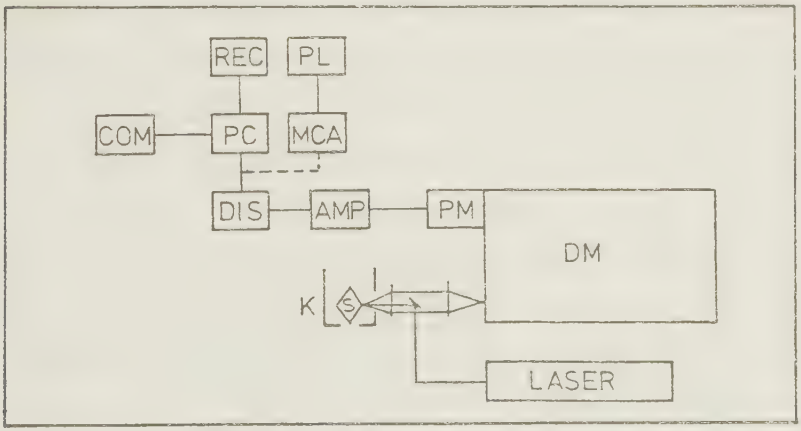


Abb. 4.1: Schema des Versuchsaufbau für die Ramanstreuung

REC: x-y Schreiber
PL : Plotter
PC : Photonenzähler
COM: Kleinrechner
MCA: Vielkanalanalysator
DIS: Diskriminator
AMP: Vorverstärker
PM : Photomultiplier
DM : Doppelmonochromator
K : Kryostat
S : Probe

Benutzt wurde ein Doppelmonochromator Spex 1401 mit Raumfilter zur zusätzlichen Streulichtunterdrückung in der Nähe der Anregungslinie des Lasers. Die Anregung geschah mit einem Spectra-Physics Ar^+-Ionen Laser, mit einer maximalen Ausgangsleistung von 4 W, die typische benötigte Leistung betrug 100-300 mW, und einem He-Ne-Laser von Spectra Physics mit 50 mW Ausgangsleistung. Die Nachweiselektronik bestand aus einem Photomultiplier RCA C 31034 mit GaAs Kathode, einem Diskriminator-Vorverstärker SSR 1120 und einem Digital Synchronous Computer SSR 1110. Ein Teil der Messungen wurde mit einem Doppelmonochromator Spex 1401 und einem zusätzlichen dritten Monochromator durchgeführt. Dabei wurde ein Photonenzählsystem von Spex benutzt. Die Tieftemperaturausstattung entsprach der früher beschriebenen (Waschk 1979).

4.2 Gitterdynamik von A_2SnCl_6 – Verbindungen (A=K,NH_4,Rb,Cs)

Die Hexahalogenometallate K_2SnCl_6, $(NH_4)_2SnCl_6$, Rb_2SnCl_6 und Cs_2SnCl_6 sind bei Zimmertemperatur kubisch. Als einzige Verbindung durchläuft K_2SnCl_6 beim Abkühlen zwei strukturelle Phasenübergänge bei T_{c1} = 262 K und T_{c2} = 255 K (Kap. 2.4).
Die Gitterkonstanten und die Energien der einzelnen Gitterschwingungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.
Gemäß $\omega^2 \propto \frac{1}{m}$ sollte die Energie der externen Gitterschwingung T_{2gext} im wesentlichen von der Masse des Kations abhängen, da nur die Kationen sich bei dieser Schwingung bewegen.
Abb. 4.2 zeigt tatsächlich diesen linearen Zusammenhang. Einzige Ausnahme ist $(NH_4)_2SnCl_6$. Dieses zeigt wiedereinmal die Son-

derstellung dieser Verbindung und ist zurückzuführen auf das ausgedehnte Ammoniummolekül. (Florian 1977)

	a/nm	ν /cm^{-1}			
		T_{2gext}	T_{2g}	E_g	A_{1g}
K_2SnCl_6	1.0000	72.0	170.6	243.4	323.2
$(NH_4)_2SnCl_6$*	1.0062	116.5	173.8	238.6	319.2
Rb_2SnCl_6	1.0116	58.1	169.8	239.6	318.6
Cs_2SnCl_6	1.0364	52.3	169.4	231.4	310.1

*(Regelsberger 1978)

Fehler der Ramanmessungen ca. 0.5 cm^{-1}

Tab. 4.1 Gitterkonstanten und Schwingungsenergien einiger A_2SnCl_6 - Verbindungen

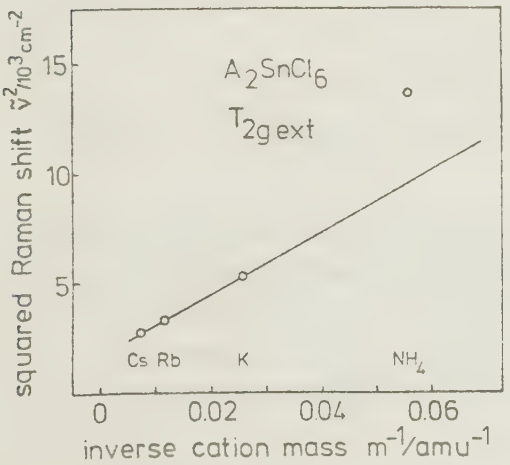


Abb. 4.2 : Quadratische Ramanverschiebungen der T_{2g} ext als Funktion der inversen Kationenmasse in A_2SnCl_6 - Verbindungen

Abb. 4.3 zeigt die Schwingungsfrequenzen der Oktaedermoden als Funktion der Gitterkonstanten. Der lineare Zusammenhang macht deutlich, daß die Variation der die Schwingungsfrequenzen bestimmenden Wechselwirkung proportional zur Änderung der Gitterkonstanten ist. Eine mögliche Erklärung für ein derartiges Verhalten ist der "chemische Druck", der durch die Änderung der Gitterkonstanten auf die Oktaeder wirkt.
$(NH_4)_2SnCl_6$ zeigt auch hier seine Sonderstellung: nur die volumenempfindliche Mode A_{1g} gehorcht dem linearem Zusammenhang.
Unter Annahme einer gleich großen Kompressibilität in den K-, Rb- und Cs-Verbindungen, diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da K_2SnCl_6 und $(NH_4)_2SnCl_6$ die gleiche Kompressiblität besitzen (Henkel 1980a), läßt sich die Druckabhängigkeit der einzelnen Moden berechnen.

$$\frac{d\nu}{dp} = -\frac{d\nu}{da} \cdot \frac{\kappa \cdot a}{3} \qquad \kappa_{SnCl_6} = 7.06 \cdot 10^{-3}\ \text{Kbar}^{-1}$$

Die aus Abb. 4.3 entnommenen Koeffizienten $\frac{d\nu}{da}$ sind :

T_{2g} : $-35\ \text{cm}^{-1}/\text{nm}$

E_g : $-310\ \text{cm}^{-1}/\text{nm}$

A_{1g} : $-330\ \text{cm}^{-1}/\text{nm}$

Tab. 4.2 vergleicht die daraus berechneten Druckkoeffizienten mit den von Henkel und Mitarbeitern (Henkel 1980c) gemessenen.

	$\frac{d\nu}{dp}$ / $\frac{cm^{-1}}{kbar}$	
	berechnet	gemessen
T_{2g}	0.08	0.73
E_g	0.73	0.64
A_{1g}	0.78	1.01

Tab. 4.2 Berechnete und gemessene Druckkoeffizienten der internen Oktaedermoden in K_2SnCl_6

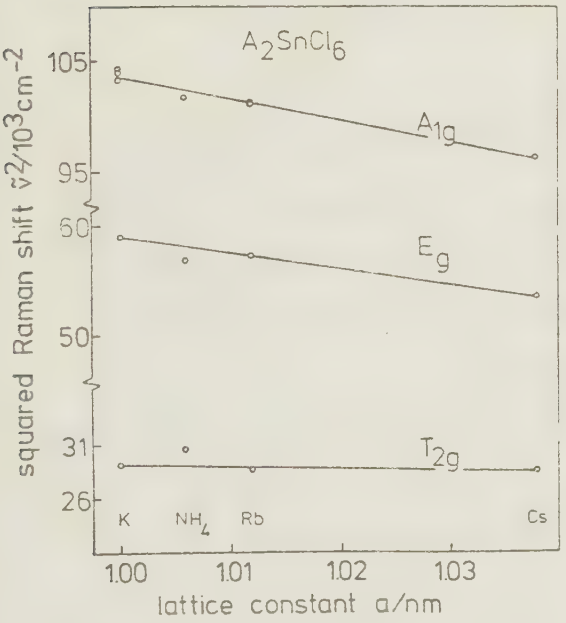


Abb. 4.3 : Quadratische Ramanverschiebung der Oktaedermoden in A_2SnCl_6 als Funktion der Gitterkonstanten.

Es zeigt sich daß für die "Atemschwingung" A_{1g} und für die zweifach entartete Mode E_g der "chemische Druck" hauptsächlich für die Änderung der Gitterenergien verantwortlich ist. Für die T_{2g} Winkelschwingungen spielt die Änderung der Wechsel-

wirkung der Halogene zu den Kationen die wesentliche Rolle. Berechnungen von Debeau und Poulet (Debeau 1969) zeigen genau dieses Verhalten.
Die Wechselwirkung zwischen Kation und Halogen wird beim Wechsel des Kations von K über Rb nach Cs größer und wirkt somit dem Druckeffektentgegen (Gitterausdehnung).
So wird ein starker Einfluß der Gitterkonstanten auf die Schwingungsenergien verhindert. Diese Wechselwirkung berührt nur die T_{2g} - Moden des Gitters.
Bei der externen Mode wird dieser Einfluß durch die große Massenänderung überdeckt.

4.3 Ramanmessungen unter Druck an K_2SnBr_6 und Rb_2SnBr_6

Da der chemische Druck auch bei Substitution von Gitterbausteinen, d.h. Mischkristallen eine Rolle spielt, wurden, als Vergleichsmessungen zu K_2SnCl_6, Ramanmessungen unter Druck an K_2SnBr_6 und Rb_2SnBr_6 durchgeführt.
Die Bromverbindungen wurden gewählt, um einen Vergleich mit bereits bekannten Daten einer Cl-Verbindung (K_2SnCl_6) zu erhalten.
K_2SnBr_6 wurde mit Rb_2SnBr_6 verglichen, da das erstere bei 399 und 375 K zwei strukturelle Phasenübergänge durchläuft.
Die Zimmertemperaturstruktur ist C_{2h}^5 (Higashi 1979).
Rb_2SnBr_6 zeigt oberhalb von 10 K keine Phasenübergänge (Waschk 1979).

4.3.1 Konstruktion der Druckzelle

Abb. 3.4 zeigt die Konstruktion der Druckzelle. Dieser einfache Aufbau erlaubt Druckmessungen bis etwa 2 kbar. Das Probenvolumen beträgt ca. 0.25 cm^3. Die Messungen wurden mit 180° - Streugeometrie durchgeführt.
Die Druckzelle besteht aus Chrom-Nickel-Stahl. Das Glasfenster wird mit Indiumdraht gedichtet.

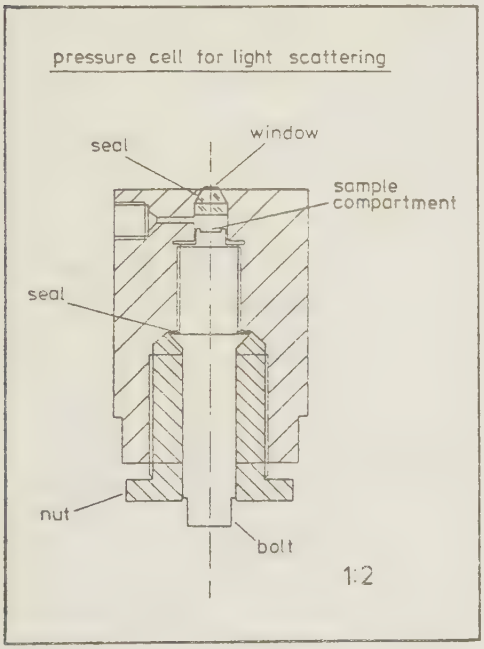


Abb. 3.4 :
Druckzelle für die Lichtstreuung

4.3.2 Ergebnisse der Druckmessungen an K_2SnBr_6 und Rb_2SnBr_6

Abb. 4.5a und 4.5b zeigen die Ramanverschiebungen der einzelnen Moden von Rb_2SnBr_6 und K_2SnBr_6 als Funktion des angelegten hydrostatischen Druckes. Der lineare Zusammenhang ist deutlich erkennbar.

Die Ramanverschiebungen wurden durch Interpolation zwischen den Linenlagen zweier Plasmalinien mit bekannter Frequenz bestimmt. Der Hersteller des Monochromators (Spex) gibt für diese Versuchsbedingungen eine Reproduzierbarkeit der Linienlage von 0.3 cm^{-1} an.

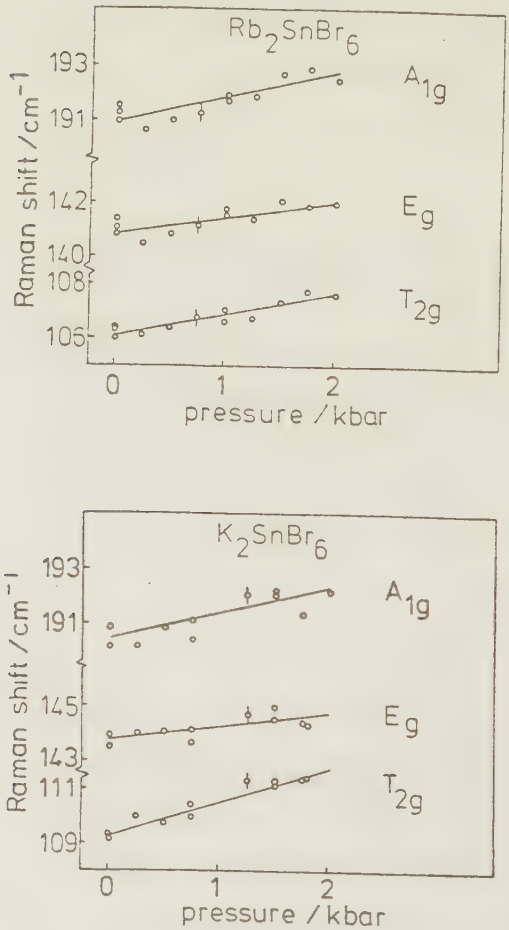


Abb. 4.5 : Druckverschiebung der Oktaedermoden in Rb_2SnBr_6 (a) und K_2SnBr_6 (b). Durchgezogene Linien stammen aus linearer Regression.

Diese Genauigkeit wurde bei den Messungen erreicht, obwohl die Linienbreiten 4 bis 6 cm^{-1} betragen.
Die Druckkoefizienten $\frac{d\nu}{dp}$ für die einzelnen Moden wurden mit linearer Regression berechnet.

Verbindung	Mode	ν/cm^{-1}	$\frac{d\nu}{dp}/\frac{cm^{-1}}{kbar}$	$\frac{d\nu}{\nu dp}/\frac{10^{-3}}{kbar}$
K_2SnCl_6	T_{2g}	170.1	0.73	4.29
	E_g	242.8	0.64	2.64
	A_{1g}	322.0	1.01	3.14
Rb_2SnBr_6	T_{2g}	106.1	0.76	7.16
	E_g	140.9	0.57	4.05
	A_{1g}	191.0	0.87	4.56
K_2SnBr_6	T_{2g}	109.3	1.23	11.25
	E_g	143.8	0.48	3.34
	A_{1g}	190.3	1.04	5.47
	L	81.6	0.85	10.42

Tab 4.2 : Linienlagen, Druckkoeffizienten und relative Druckkoeffizienten von K_2SnCl_6, Rb_2SnBr_6 und K_2SnBr_6

Tab. 4.2 gibt diese Werte im Vergleich mit den von Henkel (Henkel 1980c) gemessenen Druckkoeffizienten von K_2SnCl_6 an. Die relativen Druckkoeffizienten der beiden Bromverbindungen sind etwas höher als in K_2SnCl_6.

Zusätzlich zu den Oktaedermoden wurden in K_2SnBr_6 die beiden für die Phasenübergänge verantwortlichen Librationsmoden untersucht.

Aus ihrer Verschiebung sollte auf die Änderung der Phasenübergangstemperatur geschlossen werden. Die auftretenden Effekte sind allerdings bei den angelegeten Drucken (p = 2 kbar) zu klein, um diesbezüglich Aussagen machen zu können.

5. A_2MX_6 – MISCHKRISTALLE

Substitution einzelner Atome durch äquivalente ist für die A_2MX_6-Verbindungen prinzipiell für alle Atomsorten A, M und X erlaubt.

Zu große Unterschiede in den Ionenradien und Elektronegativitäten verhindern allerdings die Entstehung eines Mischkristalls, z.B. läßt sich das Kalium in K_2SnCl_6 nicht durch Cäsium substituieren.

In dieser Arbeit wurden Mischkristalle verschiedenen Typs bezüglich ihrer Gitterdynamik untersucht. In den Fällen in denen noch keine Literaturdaten über Phasenübergangstemperaturen vorlagen, wurden diese mit Hilfe von DSC (differential scanning calorimetry) und Ramanmessungen bestimmt. Einige der Mischkristallverbindungen wurden erstmalig hergestellt.

Tab. 5.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Mischsysteme, ihre Herkunft, ihr Herstellungsverfahren, und ob Phasenübergänge innerhalb der Mischreihe zu erwarten waren.

Verbindung	Herkunft	Herstellungsart	Phasenübergänge
$(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$	Regelsberger 1978	A	Ja
$(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$	diese Arbeit	B	Ja
$K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$	Waschk 1979	A	Ja
$K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$	Rössler (Dimitropoulos 1978)	C	Ja
$(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$	Müller 1977	D	Nein
$(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$	diese Arbeit	B	Ja
$(NH_{4-s}ND_s)_2SnCl_6$ s=0,1,2,3,4	diese Arbeit	A	Nein

Tab. 5.1 : A_2MX_6 - Verbindungen Herkunft, Herstellungsart, Phasenübergänge ($0 \leq x \leq 1$)

5.1 Herstellungsverfahren für A_2MX_6 - Mischkristalle

Die Herstellungsverfahren für A_2MX_6 – Mischkristalle werden in Tab. 5.1 mit A, B, C, und D bezeichnet.

Herstellungsverfahren A :

Eine wässrige oder saure Lösung der reinen Ausgangssubstanzen in gewünschter Konzentration wird durch Lösungsmittelentzug (Verdunstung) eingeengt.

Auf dem Boden des Zuchtgefäßes scheiden sich homogene Kristalle einer zunächst unbekannten Konzentration der beiden Mischungspartner ab. Die Konzentrationbestimmung erfolgt dann mit Atomabsorption, chemischer Analyse, Ramanstreuung usw.

Herstellungsverfahren B :

Dieses Herstellungsverfahren soll am Beispiel von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ erläutert werden.
In die aus $SnCl_4$ und 2 HCl hergestellte Säure H_2SnCl_6 wird unter heftigem Rühren eine gemischte Lösung von KCl und RbCl eingetropft. Durch chemische Reaktion entsteht ein feinteiliges Pulver dessen Mischungskonzentration in der Regel etwas höher ist als in der Lösung.

Herstellungsverfahren C : (Müller 1963)

Eine gemischte wässrige Lösung gewünschter Konzentration wird unter heftigem Rühren in gekühltes Äthanol oder Isopropanol getropft. Durch Verdrängung des Lösungsmittels fallen die Mischkristalle feinkristallin aus.
Dieses Verfahren ist nur möglich, wenn die Ausgangssubstanzen in organischen Lösungsmittel stabil sind. Ist dieses nicht der Fall, kann unter Umständen Herstellungsverfahren D angewandt werden.

Herstellungsverfahren D : (Müller 1977)

Dieses Verfahren beruht genauso wie C auf Lösungsmittelverdrängung. In diesem Fall wird dieses allerdings durch hohe Konzentrationen der Säure erreicht, in der die betreffenden Ausgangssubstanzen stabil sind.
Als Beispiel dient $(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$. Eine wässrige Lösung der beiden Ausgangssubstanzen $(NH_4)_2SnCl_6$ und $(NH_4)_2ReCl_6$ wird unter heftigem Rühren in konzentrierte HCl getropft. Es fällt ein feinteiliges Pulver aus.

5.2 Ramanmessungen an A_2MX_6-Mischkristallen bei Raumtemperatur.

5.2.1 $(NH_{4-s}D_s)_2SnCl_6$ (s=0,1,2,3,4)

Mischkristalle diesen Typs wurden nach Verfahren A hergestellt. Die Herstellung des Pulvers erfolgte nach folgender chemischer Reaktion.

$$SnCl_4 + 2DCl \longrightarrow D_2SnCl_6$$

$$D_2SnCl_6 + 2ND_4Cl \longrightarrow (ND_4)_2SnCl_6 + 2DCl$$

Die Ausgangssubstanzen enthielten jeweils mehr als 98% Deuterium (ND_4Cl) bzw. 99.5% (DCl, D_2O). Das so gewonnene Pulver wurde in 0.1 n DCl in D_2O langsam in Petrischalen auskristallisiert. Alle chemischen Reaktionen und das Auskristallisieren geschah unter Schutzgasatmosphäre (N_2).
Mit Ramanstreuung wurde die Deuteriumkonzentration in den 2 mm großen Kristallen zu etwa 50% festgestellt.
Abb. 5.1 zeigt das Ramanspektrum aus dem Bereich der internen Tetraedermoden (1000 cm^{-1} - 3000 cm^{-1}).
Es zeigt sich, daß ein gewisser Anteil der in den Ausgangschemikalien enthaltenen Deuteriumatome durch Wasserstoff substituiert worden ist. Es handelt sich hier um eine reine Isotopensubstitution.
Es entstehen fünf verschiedene Moleküle, das sind:

NH_4^+, NH_3D^+, $NH_2D_2^+$, NHD_3^+ und ND_4^+

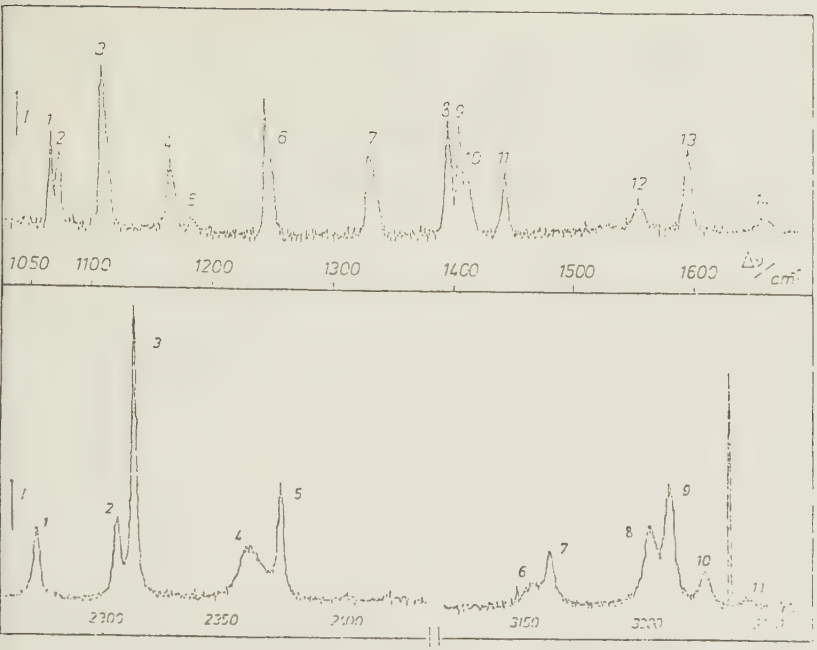


Abb 5.1: Ramanspektrum aus dem Bereich der internen Tetraederschwingungen von $(NH_{4-s}D_s)_2SnCl_6$.

a)
(1) T_{2g}^{n} (ND_4)
(2) A_{1g} $(NHD_3\ \{T_{2g}^{n}\})$
(3) E_g $(NHD_3\ \{T_{2g}^{n}\}$,A_{1g} $(NH_2D_2\ \{T_{2g}^{n}\})$
(4) B_{2g} $(NH_2D_2\ \{T_{2g}^{n}\})$
(5) E_g (ND_4)
(6) E_g $(NH_3D\ \{T_{2g}^{n}\})$
(7) B_{1g} $(NH_2D_2\ \{T_{2g}^{n}\})$
(8) E_g $(NHD_d\ \{E_g\})$
(9) T_{2g} (NH_4)
(10) A_{1g} $(NH_3D\ \{T_{2g}^{n}\})$
(11) A_{2g} $(NH_2D_2\ \{E_g\})$
(12) A_{1g} $(NH_2D_2\ \{E_g\})$
(13) E_g $(NH_3D\ \{E_g\})$
(14) E_g (NH_4)

b)
(1) A_{1g} (ND_4)
(2) A_{1g} $(NHD_3\ \{A_{1g}\})$
(3) A_{1g} $(NH_2D_2\ \{A_{1g}\})$
(4) Verunreinigung
(5) A_{1g} $(NH_3D\ \{A_{1g}\})$
(6) A_{1g} $(NH_3D\ \{T_{2g}^{h}\})$
(7) A_{1g} (NH_4)
(8) A_{1g} $(NH_2D_2\ \{T_{2g}^{h}\})$
(9) A_{1g} $(NHD_3\ \{T_{2g}^{h}\})$
(10) B_{2g} $(NH_2D_2\ \{T_{2g}^{h}\})$
(11) E_g $(NH_3D\ \{T_{2g}^{h}\})$

Das tetraederförmige Molekül NH_4^+ mit der Symmetrie T_d hat vier Normalmoden, die alle ramanaktiv sind A_1, E, $2T_2$. Beim Einbau in den Hexahalogenometallatkristall mit der Raumgruppe O_h^5 werden diese irreduziblen Darstellungen zu A_{1g}, E_g und $2T_{2g}$. (Kap. 2)

Durch die Isotopensubstitution wird die Symmetrie erniedrigt, und die entarteten Moden spalten auf.

Abb. 5.2 zeigt für die verschiedenen Moleküle die Symmetrien und Aufspaltungen der Moden.

Eine Zuordnung der einzelnen Linien wurde mit Hilfe der Gleichungen von Rosenthal (Rosenthal 1934) und Dennison (Dennison 1935) durchgeführt, die es gestatten, für ein Molekül der Symmetrie T_d die Frequenz der isotopensubstituierten Moleküle zu berechnen, wenn die Schwingungsfrequenzen für einen Ausgangspartner, in diesem Fall NH_4^+, bekannt sind.

Das Gleichungssystem von Rosenthal, das die Frequenzen für ein Molekül XY_4, beschreibt lautet :

$$m\omega_A^2 - 16\,E = 0 \quad A_1 \text{ - Schwingung}$$

$$(m\omega_E^2 - 4\,C)^2 = 0 \quad E \text{ - Schwingungen}$$

$$(m^2\omega_T^4 - (A/4\mu + 8\,B)\, m\omega_T^2 + 2(A\cdot B - D^2)/\mu)^3 = 0 \quad T_2 \text{ Schwingungen}$$

$$\text{mit } \mu = M/(4m + M)$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich bezüglich der Kraftkonstanten A, B, C, D, E nicht lösen (fünf Kraftkonstanten, vier Frequenzen).

Eine zusätzliche Abhängigkeit zwischen den Frequenzen der T_2-Moden wird von Dennison angegeben.

Molekül	Symmetrie	Anzahl der Ramanmoden
NH_4	T_D	4
NH_3D	C_{3v}	6
NH_2D_2	C_{2v}	9
NHD_3	C_{3v}	6
ND_4	C_{2v}	4
	Summe	29

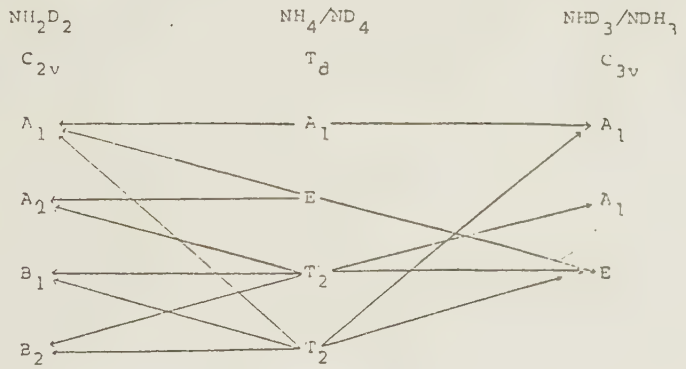


Abb. 5.2 : Symmetrien und Modenaufspaltung für deuterierte Ammoniummoleküle.

$$\xi_3 + \xi_4 = \frac{1}{2}$$

mit $\xi_i = (6\delta_i - 1)/(6\delta_i + 2)$

und $\delta_i = 8\,D^2 / (3m\omega_i^2 - A)^2$

Diese Beziehung zwischen den T_2 - Moden wurde für Methan hergeleitet, kann aber wegen der gleichen Symmetrie ohne Einschränkungen für NH_4^+ benutzt werden.

Mit den so gefundenen Kraftkonstanten können die Frequenzen der isotopensubstituierten Moleküle mit Hilfe der Gleichungen von Rosenthal bestimmt werden. Sowohl die Kraftkonstanten, als auch die Schwingungsfrequenzen der substituierten Moleküle wurden mit einem Kleinrechner CBM 3032 bestimmt.

Die dazu benutzten Programme sind im Anhang C dargestellt.

Die Ergebnisse für ein freies Ammoniummolekül können im Anhang A gefunden werden.

Die hier durchgeführten Berechnungen gelten nur für freie Teilchen.

Wird ein Tetraedermolekül in den Kristallverband eingebaut, so erfährt es zusätzliche Wechselwirkungen.

Kristall		frei		Ww
$H_{\Gamma,s}$	=	$H^{frei}_{\Gamma,s}$	+	$H^{Ww}_{\Gamma,s}$

wobei Γ die jeweilige Normalmode beschreibt und s die Symmetrie des Moleküls ist.

Die Schwingungsfrequenzen von NH_4^+ als freies Teilchen wurden Herzberg (Herzberg 1945) entnommen.

$H_{\Gamma,s}^{frei}$ wird mit den oben beschriebenen Methoden berechnet. Die Schwierigkeit besteht darin, daß $H_{\Gamma,s}^{Ww}$ nur für ND_4^+ bekannt ist.

Der Tab. 5.2 können die Schwingungsfrequenzen und damit die Energie von freiem Ammonium, Ammonium im Kristall eingebaut und die berechneten und gemessenen Energien für in den Kristall eingebautes ND_4^+ für die jeweilige Normalmode entnommen werden. Es zeigt sich, daß dieses Verfahren für die A_{1g} und die niederenergetische T_{2g}^n Abweichungen von weniger als 3 cm^{-1} liefert, und die Abweichung für die E_g mit 16 cm^{-1} noch tolerierbar ist. Die hochenergetische T_{2g}^h bestätigt ihre unsichere Identifizierung. Ihre vermutete Position ist ca. 3320 cm^{-1}.

Für die Moleküle $N_2H_2^+$, NH_4^+, NH_3D^+ liegen keinerlei Daten für $H_{\Gamma,s}^{Ww}$ vor.

	$\nu_{NH_4^+}$ / cm^{-1} Kristall	$\nu_{NH_4^+}$ / cm^{-1} frei	H_{Γ,T_D}^{Ww} / cm^{-1}	$\nu_{ND_4^+}$ / cm^{-1} berechnet	$\nu_{ND_4^+}$ / cm^{-1} gemessen
A_1	3159	3033	126	2271	2273
E	1658	1685	- 27	1165	1181
T_2^h	(3320)	3134	+ 186	2477	2436.5
T_2^h	1403	1397	6	1063	1066

Tab. 5.2 : Schwingungsfrequenzen von NH_4^+ und ND_4^+
Der Wert für die T_{2g}^h in $(NH_4)_2SnCl_6$ ist unsicher.

Die einzige Aussage, die gemacht werden kann, ist die, daß im Falle von NH_3D^+ und NHD_3^+ $H^{Ww}_{\Gamma,C_{3v}}$ für die jeweiligen Normalmoden den gleichen Wert haben muß.

Tab. 5.3 gibt die Differenzen der gemessenen von den für freie Teilchen berechneten Werte für diese beiden Moleküle an.

	NH_3D^+ $H^{Ww}_{\Gamma,C_{3v}}$ / cm^{-1}	NHD_3^+ $H^{Ww}_{\Gamma,C_{3v}}$ / cm^{-1}
A_{1g} (T_{2g}^n)	13.7	12.5
A_{1g} (A_{1g}^n)	113.8	127.4
A_{1g} (T_{2g}^h)	89.0	105.0
E_g (T_{2g}^n)	6.0	4.2
E_g (E_g)	- 21.0	- 12.7
E_g (T_{2g}^h)	112.6	145.1

Tab. 7.3 : $H^{Ww}_{\Gamma,C_{3v}}$ für NH_3D^+ und NHD_3^+

Die in Klammern geschriebenen Symbole geben die ursprüngliche irreduzible Darstellung im XY_4 - Molekül an.

Die relativen Abweichungen für die einzelnen Moden außer der T_{2g}^h sind kleiner als 3°/₀₀ .

Eine weitere Identifizierungshilfe für die vollständig symmetrischen Moden waren polarisationsabhängige Ramanmessungen. Bei der hier gewählten 180° Streuung an einer (111) Fläche des Kristalls ist in diesem Fall $\frac{I_\parallel}{I_\perp} = 0$.

Die mit den oben beschriebenen Verfahren ermittelte Identifizierung der Ramanlinien ist in Abb. 5.1 wiederge
Der Deuterierungsgrad der Proben wurde mit Hilfe von Intensitätsmessungen von Ramanlinien der vollständig symmetrischen Spezies bestimmt. Wilson (Wilson 1955) gibt Intensitätsregeln für isotope Moleküle an.
Unter der Bedingung, daß die Summation nur über alle Moden einer Symmetriespezies geht, die nicht das Transformationsverhalten eines Drehimpulses beschreibt (R_x, R_y, R_z), gilt:

$$\sum \frac{I_K}{\lambda_K} \qquad \text{ist isotop invariant}$$

wobei I_K die Intensitäten und $\lambda_K = \nu_K^2$ die quadratischen Ramanverschiebungen sind. Die Summation verläuft über alle Moden einer Symmetriespezies eines isotopen Moleküls. Die Intensitäten der Linien wurden mit dem Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite bestimmt, mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes $I \propto \nu^4$ korrigiert, und nach dem oben angegebenen Verfahren normiert und aufsummiert.
Die Bestimmung von Höhe und Halbwertsbreite war in manchen Fällen wegen überlappender Linien schwierig.
Unter Annahme einer binomialen Häufigkeitsverteilung wurde die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Moleküls wie folgt bestimmt:
Die Wahrscheinlichkeit ein Molekül der Zusammensetzung $NH_{4-s}D_s$ zu findenist:

$$W(p,s) = \binom{4}{s} p^s \cdot (1-p)^{(4-s)}$$

wobei p die Deuteriumkonzentration ist.

Abb. 5.3 stellt die gemessenen Intensitäten für die einzelnen Molekülsorten im Vergleich mit den gefitteten Häufigkeit in relativen Einheiten dar.

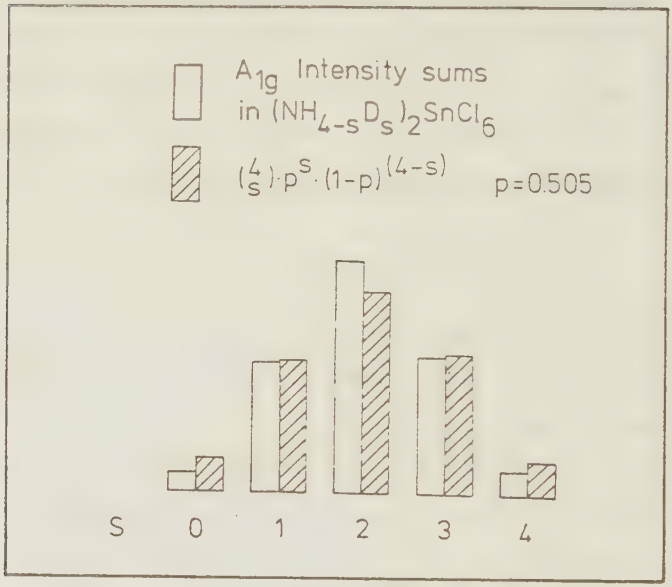


Abb. 5.3 : Summe der A_{1g} Intensitäten in $(NH_{4-s}D_s)_2\ SnCl_6$ im Vergleich zu einer Binomialverteilung

Es zeigt sich, daß die Intensitätsverteilung tatsächlich eine Binomialverteilung ist. Der daraus resultierende Deuterierungsgrad ist 50.5 $\pm$ 2.5%.

Im niederenergetischen Bereich der Ramanspektren ($\nu < 350\ cm^{-1}$) zeigen sich im Vergleich zu $(NH_4)_2SnCl_6$ in den deuterierten Kristallen zwei zusätzliche Moden bei 205 cm^{-1} (Li2) und 289 cm^{-1} (Li1).

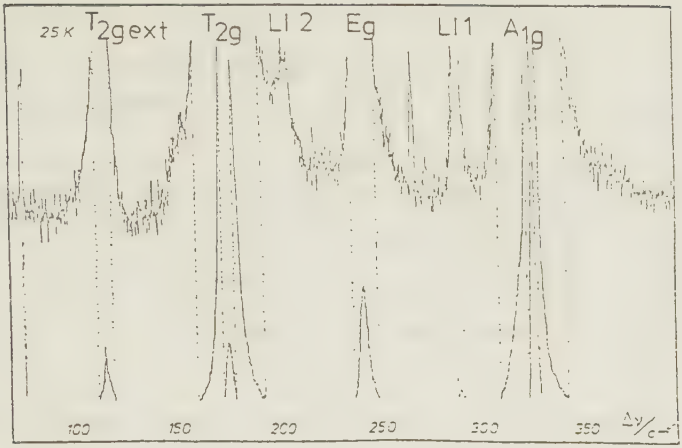


Abb. 5.4 : Niederenergetischer Bereich des Ramanspektrum von $(NH_{4-s}D_s)_2SnCl_6$

Das temperaturabhängige Intensitätsverhalten zeigt, in Verbindung mit Polarisationsmessungen, daß Li1 eine vollständig symmetrische Fundamentalschwingung ist.

Die Herkunft von Li1 und Li2 konnte bisher nicht genau geklärt werden. Mögliche Ursache für daß Auftreten zusätzlicher Moden können z.B. sein:

a) Durch den Verlust der Translationsinvarianz und damit der $\underline{k}$ - Auswahlregel werden Moden ramanaktiv.

b) Im Mischkristall tauchen lokale Moden auf.

c) Die Intensität von "Overtones" wird verstärkt.

Die Mode Li1 bei 286 cm^{-1} liegt für eine lokale Mode des NH_4 - Untergitters erheblich zu hoch für die hier auftretenden geringen Massenänderungen.

Verunreinigungen als Ursache dieser beiden Moden sind nicht auszuschließen, da auch im Energiebereich der Tetraedermoden bei 2360 cm^{-1} eine Mode mit von den übrigen Moden abweichendem Verhalten der Linienbreite als Funktion der Temperatur gefunden wurde.

Die internen Oktaedermoden zeigen, verglichen mit reinem $(NH_4)_2SnCl_6$, ähnliches Verhalten (Florian 1977).

Die externe Gitterschwingung ist im Vergleich zu der von $(NH_4)_2SnCl_6$ zu tieferen Werten verschoben. (116 cm^{-1} zu 122 cm^{-1} bei 40 K).

Mit Hilfe von $\bar{m} = \sum_{i=1}^{5} h_i M_i$ kann eine mittlere Masse des Ammoniumtetraeders bestimmt werden, wobei h_i die relative Häufigkeit des Tetraeders mit der Masse M_i ist. Da sich bei einer Isotopensubstitution die Kraftkonstanten nicht ändern, ist für die Schwingungsenergie nur die veränderte mittlere Masse verantwortlich (Virtual crystal approximation (VCA))

$$\omega^2 = \frac{k}{m} \Rightarrow \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} = \frac{m_2}{m_1}$$ (s.a. Kap. 5.2.2.2.)

Man erhält für die theoretische Linienlage 115.7 cm^{-1} gegenüber der gemessenen von 116 cm^{-1}.

Die VCA erklärt somit die Linienverschiebung hinreichend genau.

5.2.2. $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ $0 \leq x \leq 1$

5.2.2.1 Herstellung und Charakterisierung

Mischkristalle vom Typ $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ wurden mit dem Verfahren B für den gesamten Mischbereich $0 \leq x \leq 1$ hergestellt.

Das anfallende hellweiße, feinteilige Pulver (5 µm - 10 µm Größe) wurde gefiltert, bei 130° C getrocknet und mit Atomabsorptionsspektroskopie auf seine Zusammensetzung hin überprüft. Es zeigt sich, daß in den ausgefällten Kristallen die Rb - Konzentration grundsätzlich höher war, als in der gemischten Lösung von KCl und RbCl. Dieses ist auf die kleinere Löslichkeit von Rb_2SnCl_6 zurückzuführen.

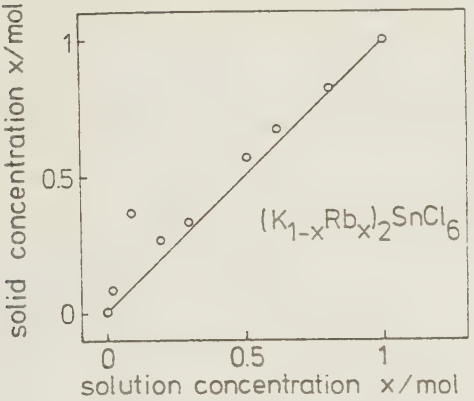


Abb. 5.5 : Vergleich der Rb^+-Konzentration von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ in Lösung und im Festkörper

Die Variation der Gitterkonstanten als Funktion der Konzentration wurde mit einem Phillips Pulverdiffraktometer gemessen (Abb. 5.6). Es wurde keinerlei Aufspaltung der Bragg - Reflexe infolge von Inhomogenitäten der Mischkristalle festgestellt. Insbesondere konnte sichergestellt werden, daß kein Gemenge von K_2SnCl_6 und Rb_2SnCl_6 vorlag. Die Breite der Bragg - Reflexe bei Streuwinkeln 2ϑ kleiner als 60° betrug für den gesamten Mischbereich ca. 0.3°. Es konnten keine Hinweise einer anomalen Verbreiterung von Bragg - Reflexen für große 2ϑ ge-

funden werden, die auf Verspannungen der Netzebenen hingewiesen hätten.

5.2.2.2 Ramanstreuung

Die Ramanspektren der Mischkristalle haben das gleiche Erscheinungsbild wie die der reinen Kristalle. Sie bestehen aus den drei Oktaedermoden T_{2g}, E_g und A_{1g} sowie der externen Gitterschwingung T_{2gext}.

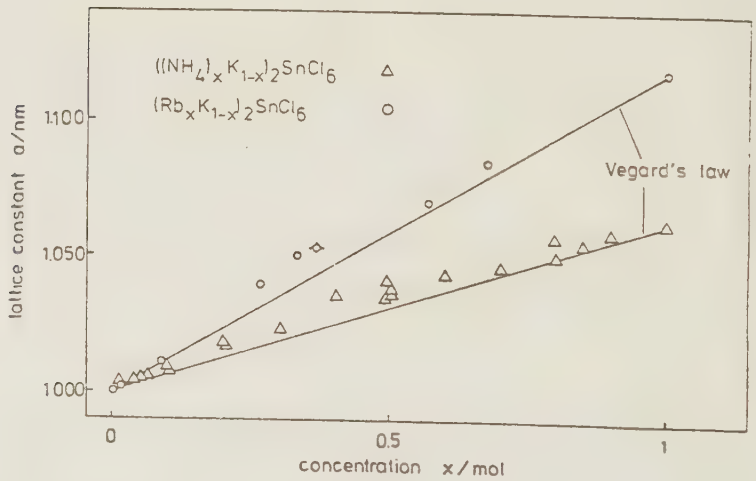


Abb. 5.6 : Gitterkonstanten von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ und $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$ als Funktion der Dotierungskonzentration

Die Linienlagen und Linienbreiten sind jedoch gegenüber den reinen Substanzen verändert.

Abb. 5.7 zeigt die Linienbreiten aller ramanaktiven Moden als Funktion der Rb - Konzentration. Es zeigt sich im wesentlichen ein linearer Zusammenhang zwischen Linienbreite und Konzentration. Einzig die A_{1g} zeigt eine deutliche Überhöhung der Linienbreite bei mittleren Konzentrationen. Dieses deutet auf eine geringe Verspannung der Gitterstruktur infolge der Substitution durch größere Rb - Ionen hin.

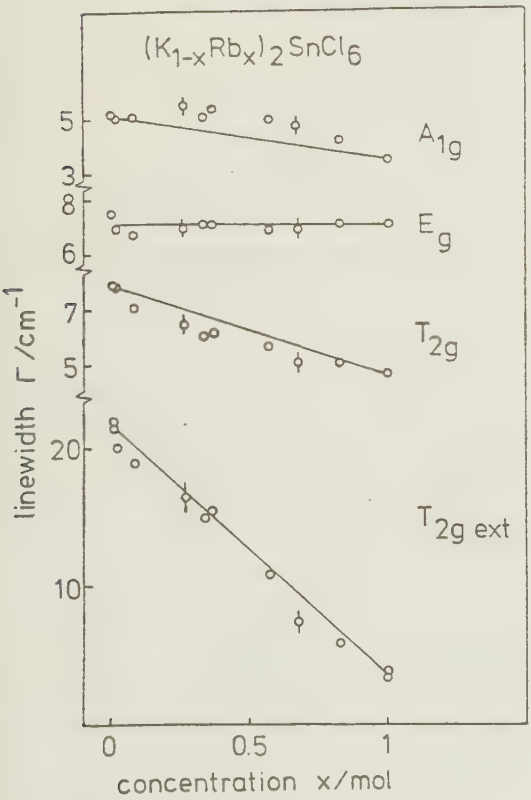


Abb. 5.7 :
Linienbreite als Funktion der Rb^+-Konzentration für alle ramanaktiven Moden in $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$

Um auszuschließen,daß diese Verbreiterung durch ein Gemenge von K_2SnCl_6 und Rb_2SnCl_6 hervorgerufen wird, wurde ein "Gemenge" - Spektrum simuliert (Abb. 5.8). Dazu wurden zwei Lorentzprofile mit der Linienbreite, Linienlage und Intensität der reinen Substanzen mit der jeweiligen Konzentration gewichtet und aufaddiert.
Man sieht bei mittleren Konzentrationen eine Asymmetrie bzw. eine Aufspaltung der Linie. Dieses wurde in den Mischkristallspektren von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ nicht beobachtet.
Eine einfache Superposition zweier Linien kann somit ausgeschlossen werden.

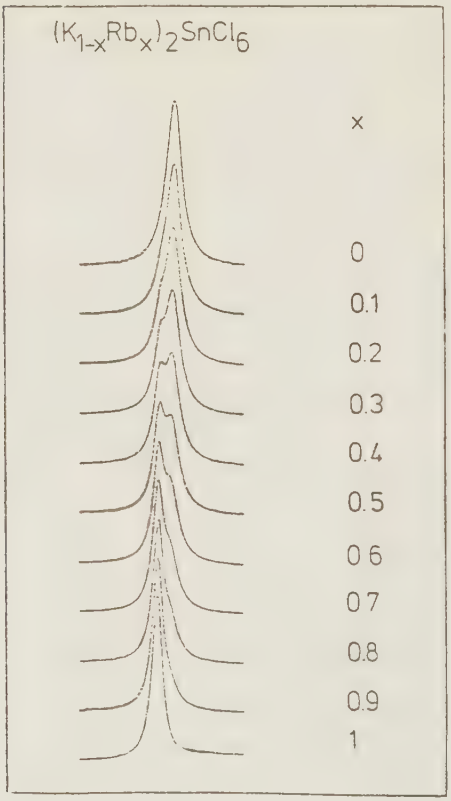


Abb. 5.8 :
Superposition zweier Lorentzprofile zur Simulation eines Gemengespektrums von K_2SnCl_6 und Rb_2SnCl_6 entsprechender Konzentration

Abb. 5.9 zeigt jedoch ein Spektrum von $(K_{1-x}Cs_x)_2SnCl_6$, welches genau dieses Verhalten zeigt. Es handelt sich hierbei nicht um einen Mischkristall, was durch Guiniermessungen festgestellt wurde.

Die Ramanverschiebungen aller ramanaktiven Moden zeigen ebenfalls einen kontinuierlichen Gang mit der Konzentration. Dieses wird besonders deutlich bei der Gitterschwingung T_{2gext} (Abb. 5.10). Die schmalen Linien sind Plasmalinien des Ar^+ - Ionen Lasers und wurden zur Kalibrierung benutzt.

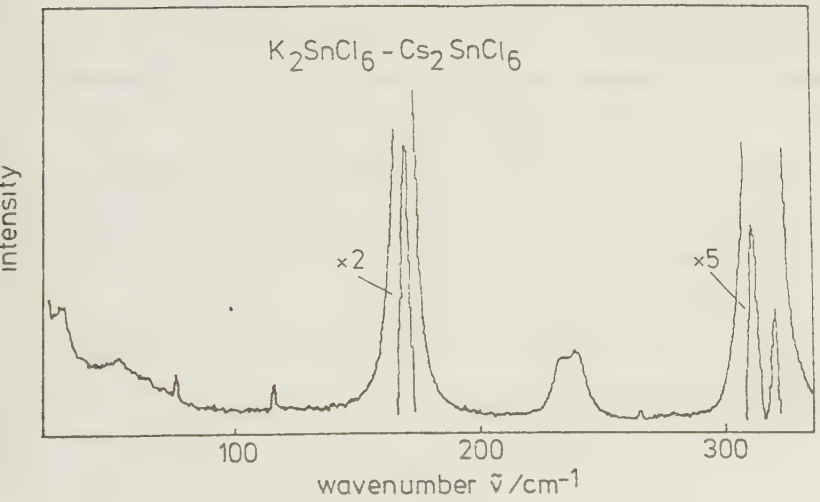


Abb. 5.9 : Spektrum eines Gemenges von K_2SnCl_6 und Cs_2SnCl_6

Die Abhängigkeit der quadratischen Schwingungsenergien von der Konzentration zeigt Abb. 5.11.

Das Einmodenverhalten für alle ramanaktiven Schwingungen dieser Mischkristallreihe kann mit Hilfe der "virtual crystal approximation" (VCA) beschrieben werden. Die VCA wird durch folgende Gleichung charakterisiert (Chang 1971):

$$F\ (Q_x^{(1)}, Q_{1-x}^{(2)}) \sim F\ (Q_x^{(1)} + Q_{1-x}^{(2)})$$

(1) und (2) kennzeichnen die Komponenten im Mischkristall, F und Q den funktionalen Zusammenhang zweier Größen, z.B. Ramanverschiebung ω und Kraftkonstante k.

Die Linienverschiebung der einzelnen Moden in diesem Mischkristallsystem kann mit Hilfe von konzentrationsgewichteten Kraftkonstanten und Massen der Atome, die an diesen Schwingungen beteiligt sind, beschrieben werden.

Für die Berechnung wird ein einfacher harmonischer Oszillator zugrunde gelegt:

$$\omega^2 \doteq \frac{k}{m}$$

Für die internen Oktaedermoden erhält man, da keine Massenveränderung bei der Dotierung auftritt:

$$\omega^2(x) = \omega_K^2 + (\omega_{Rb}^2 - \omega_K^2) \cdot x$$

Für die Gitterschwingung gilt infolge der Massenänderung:

$$\omega^2(x) = \frac{m_K\omega_K^2 + (m_{Rb}\omega_{Rb}^2 - m_K\omega_K^2)\ x}{m_K + (m_{Rb} - m_K)\ x}$$

wobei m_K, ω_K bzw. m_{Rb}, ω_{Rb} die Massen der an der Schwingung beteiligten Atome und die Schwingungsfrequenzen der jeweiligen Schwingung in reinem K_2SnCl_6 bzw. Rb_2SnCl_6 sind. Die durchgezogenen Linien in Abb 5.11 sind die gemäß der VCA gefittete theoretische Linienverschiebungen.

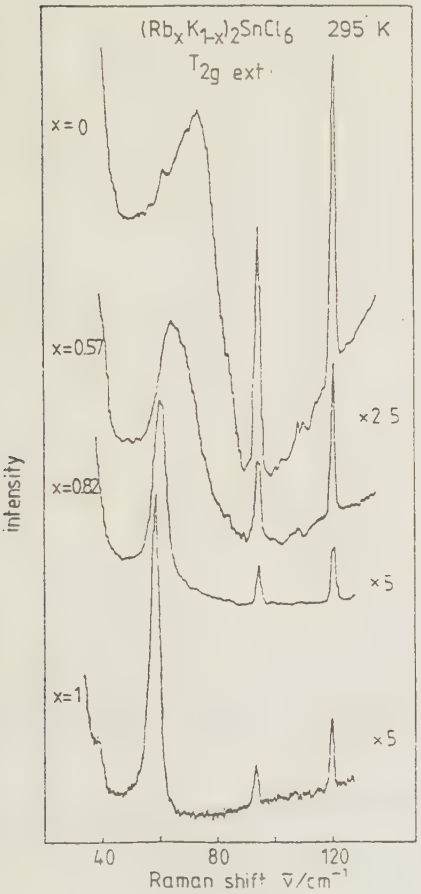


Abb. 5.10:
Ramanspektren der T_{2g} ext von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ bei verschiedenen Konzentrationen.

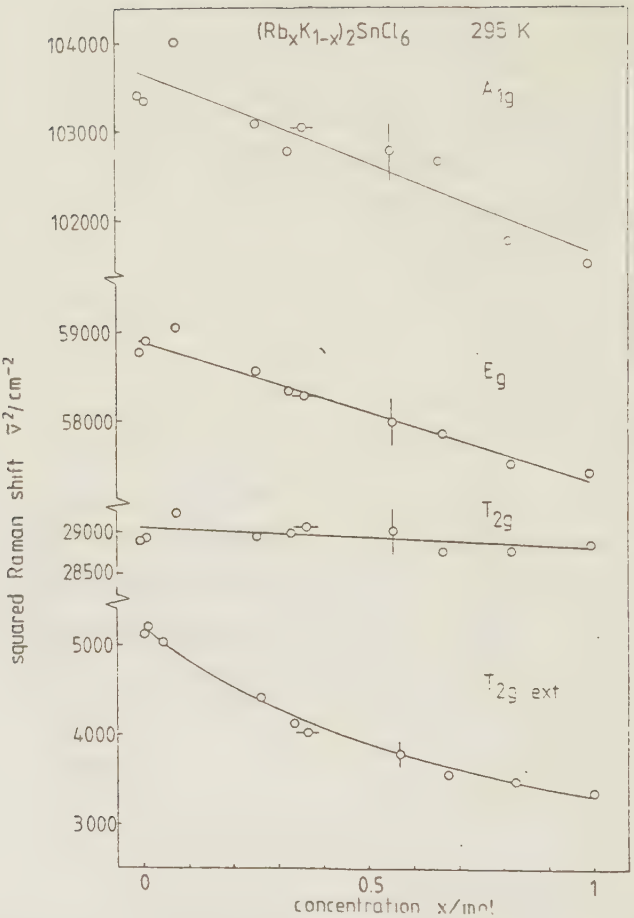


Abb. 5.11 : Quadratische Ramanverschiebung als Funktion der Rb^+-Konzentration aller ramanaktiven Moden von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$.
Durchgezogene Linien sind VCA.

Um die starke Asymmetrie der $T_{2g\ ext}$ bei geringen Rb-Konzentrationen näher zu untersuchen, wurde ein Asymmetrieparameter Δ definiert, in dem von der Position des Maximum der Linie die

Anteile der Halbwertsbreite zu höheren und zu niedrigeren Energien getrennt vermessen wurden, wobei $\Gamma^- + \Gamma^+$ die totale Halbwertsbreite ist. (Abb. 5.12)

$$\Delta = \frac{\Gamma^+ - \Gamma^-}{\Gamma^+ + \Gamma^-}$$

Zur Vermessung dieser Linienbreite wurde die Rayleighflanke graphisch abgezogen. Dieser Untergrund nimmt mit steigender Rb^+ - Konzentration stark ab.

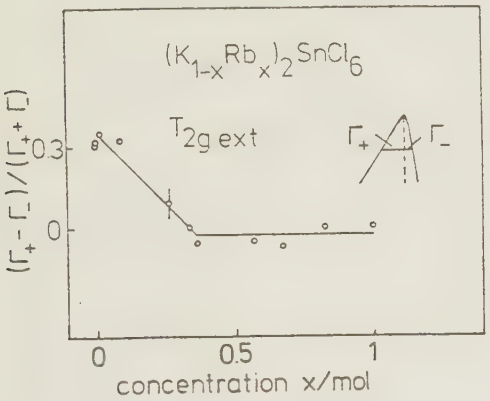


Abb 5.12:
Asymmetrie der T_{2g} ext in $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ als Funktion der Rb^+ - Konzentration.

Der Asymmetrieparameter nimmt mit wachsender Rb^+ - Konzentration drastisch ab, und die Linien werden für $x>0.3$ symmetrisch.
Die Ursache dieser Asymmetrie bzw. ihre Änderung mit steigender Rb^+ - Konzentration ist bisher nicht geklärt.

5.2.3 $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$ $0 \leq x \leq 1$

Die hier untersuchten Proben wurden mit dem Verfahren A (Regelsberger 1978) hergestellt und untersucht. Die Kontrolle der Zusammensetzung erfolgte wiederum mit Atomabsorptionsspektroskopie. $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$ - Mischkristalle zeigen für die internen Oktaedermoden A_{1g}, E_g und T_{2g} Einmodenverhalten, während die Gittermode T_{2g} im Gegensatz zu dem mit Rb^+-dotiertem K_2SnCl_6 ein Zweimodenverhalten zeigt (Abb. 5.13).

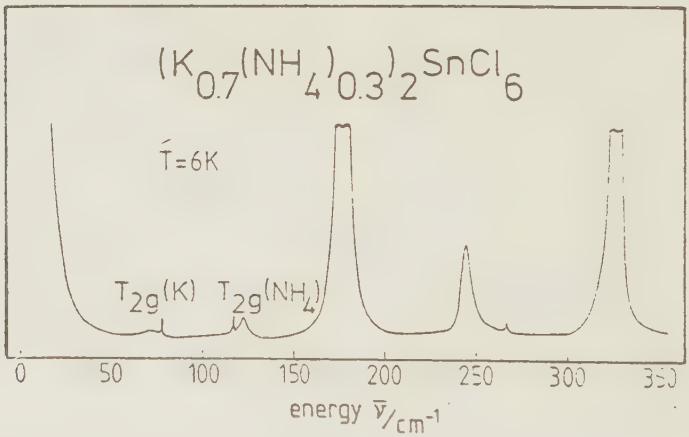


Abb. 5.13 : Ramanspektrum von NH_4^+-dotiertem K_2SnCl_6 bei T = 6K

Der Verlauf der Linienbreiten für die A_{1g} und E_g - Mode zeugt von homogenen Mischkristallen im gesamten Mischbereich. Die starke Verbreiterung der internen T_{2g} - Mode bei hohen NH_4^+ Konzentrationen wird durch den Einfluß der quasifreien Ammonium -

rotationen auf die Scheerschwingung verursacht (Florian 1977) (Abb. 5.14).

Abb. 5.15 zeigt den Gang der Ramanverschiebung als Funktion der Ammoniumkonzentration. Auffällig ist das Auseinanderstreben der externen Gitterschwingungen mit steigender NH_4^+-Konzentration. Dieses Verhalten wurde bei verschiedenen Mischkristallen beobachtet.

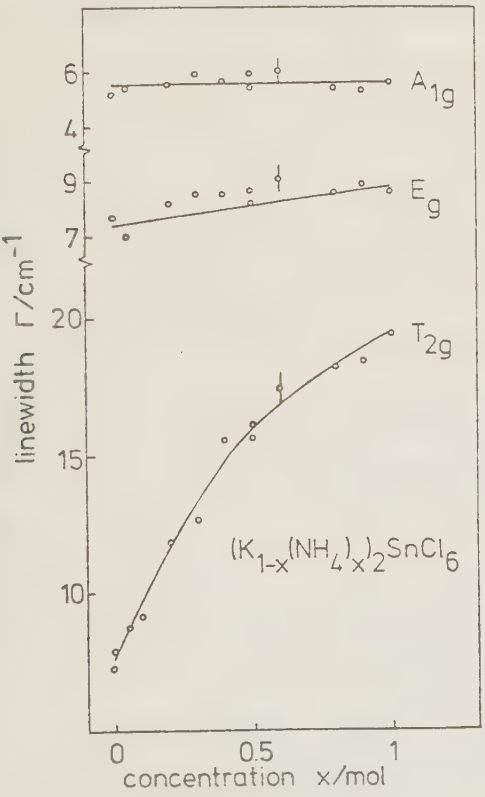


Abb. 5.14 : Linienbreiten der Oktaedermoden in $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$

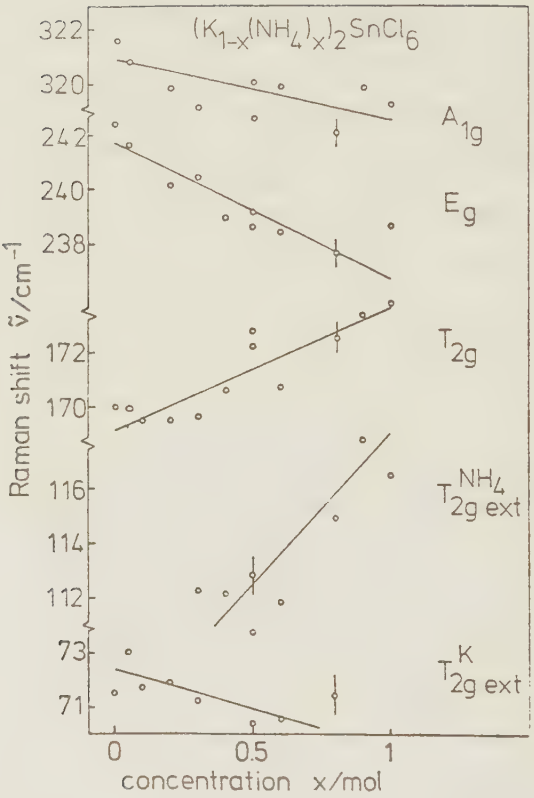


Abb. 5.15 : Ramanverschiebung aller Moden in $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$

5.2.4 $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$ $0 \leq x \leq 1$

Mischkristalle von Typ $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$ wurden nach Verfahren A hergestellt (Waschk 1979). Im Gegensatz zu den drei behandelten Mischkristalltypen wurde hier nicht das Kation substituiert, sondern versucht, komplette oktaedrische Einheiten auszutauschen. Dieses ist in diesem Mischkristalltyp insofern

schwierig, als daß sowohl das $SnCl_6^{2-}$-Ion als auch das $SnBr_6^{2-}$ Ion in wässriger Lösung nicht stabil ist. Stabilität kann in beiden Fällen durch Zugabe der entsprechenden Säure (HCl bzw. HBr) erreicht werden (Gmelin Sn, Woodward 1957).
Dieses Verfahren erzeugt aber in den Mischkristallsystemen unkontrollierbare Reaktionen.
Es werden die Oktaeder aufgebrochen, und es entstehen oktaederförmige Gebilde in denen auf den Außenplätzen Cl^-, Br^-, OH^- usw. sitzen können. Diese gemischten Oktaeder entstehen leider auch bei Kristallisation aus nicht angesäuertem H_2O und führen zu komplizierten Ramanspektren (Abb. 5.16).
Das bedeutet, daß diese Mischkristalle vielkomponentige Mischkristalle sind. Dennoch können, zumindest in einem Teil des Konzentrationsbereich die von den $SnCl_6$ und $SnBr_6$ herrührenden Ramanlinien identifiziert werden. Es ergeben sich die in Abb. 5.17 gezeigten konzentrationsabhängigen Verschiebungen der einzelnen ramanaktiven Oktaedermoden. Diese können nicht auf den Einfluß eines "chemischen Druckes " zurückgeführt werden. Die eingezeichneten gestrichelten Linien zeigen die Ergebnisse der Druckexperimente aus Kap. 4, in Verbindung mit der Variation der Gitterkonstanten als Funktion der Konzentration. Diese ist linear zwischen den beiden Partnern und beträgt:

$$\frac{d\sqrt[3]{a^2 c}}{dx} = 0.0551 \quad \frac{nm}{mol}$$

Auffällig ist, daß für alle Symmetriespezies ein Zweimodenverhalten auftritt.

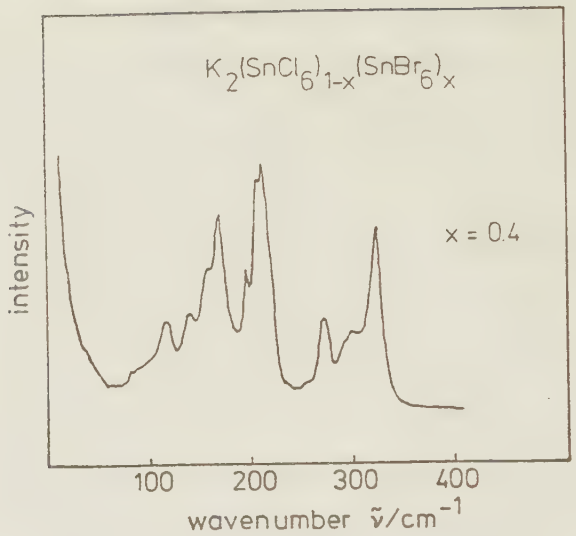


Abb. 5.16 : Ramanspektrum eines $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$ Mischkristalls bei Zimmertemperatur

Nach Eshelby (Eshelby 1956) muß bei der Betrachtung eines Druckeffekts, hervorgerufen durch Dotieren eines Kristalls, das "image field" berücksichtigt werden.
Das bedeutet, daß nicht die gesamte Volumenänderung des Kristalls durch einen hydrostatischen Druckeffekt erklärt werden kann:

$$\Delta V = \Delta V^{\infty} + \Delta V^{I}$$

ΔV^{∞} rührt von Spannungen her, die durch das Fremdatom hervorgerufen werden.
Auf die Gitterschwingungsenergien der molekularen Einheiten angewandt bedeutet dieses, daß sie einer Überlagerung von axialen Drucken unterworfen sind. Jede dieser einzelnen axialen Einwirkungen führt zu einer Linienverschiebung bzw., bei entarteten Moden, zu einer Aufspaltung. Eine Superposition

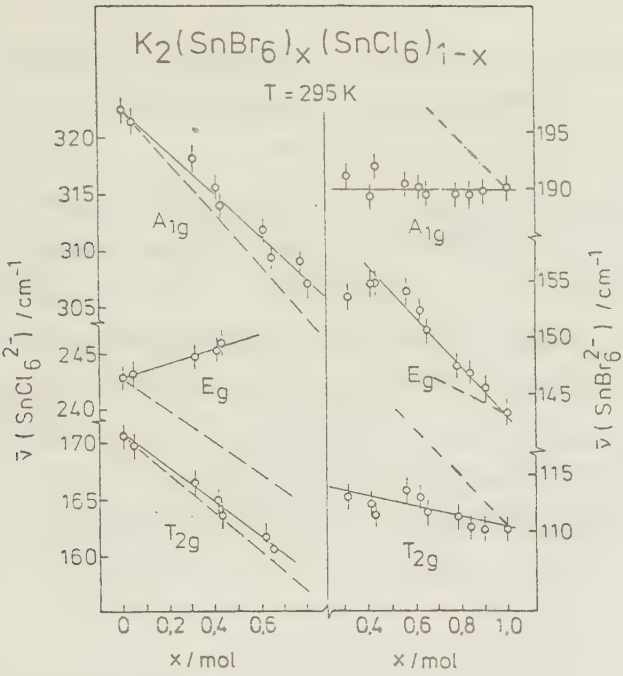


Abb. 5.17 : Ramanverschiebung aller Oktaedermoden von $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$.
Gestrichelte Linien sind die aus Druckexperimenten extrapolierten Verschiebungen.

dieser Wirkungen führt somit eher zu einer Verbreiterung dieser Linien als zu einer Verschiebung. (Diese Verbreiterung kann allerdings nicht von einer Verbreiterung, die durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufen wird, unterschieden werden.) Das bedeutet, nur die Volumenänderung hervorgerufen durch das "image field" trägt zum chemischen Druck bei.

Für ein isotropes Medium und geringe Dotierungen kann ΔV^I mit Hilfe der Poissonzahl im allgemeinen zu etwa 0.4 bestimmt werden

(Eshelby 1956). Dieses bedeutet eine ungefähre Halbierung des berechneten Druckes, im Vergleich zu einem realen Druckexperiment.

Da wir es in diesem Fall nicht mit isotropen Medien und vor allem mit großen Dotierungen zu tun haben, spielt sicherlich die Wechselwirkung der dotierten Atome bzw. Moleküle untereinander die wesentliche Rolle, so daß die obengenannte Abschätzung zweifelhaft wird. Für diese Untersuchungen wurde somit auf eine Korrektur des berechneten Druckkoeffizienten durch das "image field", auch in den weiteren Kapiteln, verzichtet.
Für genauere Aussagen muß eine mikroskopische Theorie entwickelt werden. Diese liegt nicht vor.

5.2.5 $K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$ $0 \leq x \leq 1$

Die Mischkristalle dieses Typs wurden von Rössler (Dimitropoulos 1978) durch Verdrängungskristallisation nach dem Verfahren C hergestellt.

	K_2ReCl_6 $\nu/\ cm^{-1}$	K_2ReBr_6 $\nu/\ cm^{-1}$
T_{2gext}	76	--
T_{2g}	174	114
E_g	295	173
A_{1g}	356	217

Tab. 5.3 : Schwingungsenergie ramanaktiver Moden in reinem K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6

Abb. 5.18 und Abb. 5.19 zeigen Linienlagen und Linienbreiten in den Mischkristallen als Funktion der Konzentration.
Wie in vielen bromhaltigen Hexahalogenometallaten fehlt im Ramanspektrum des reinen K_2ReBr_6 die Gittermode T_{2gext}.
Deutlich sichtbar ist das Zweimodenverhalten für alle ramanaktiven Moden.
Während die Schwingungesenergien der Cl - Oktaeder mit wachsender Br-Konzentration langsam absinken, werden die $ReBr_6^{2-}$ Moleküle nicht beeinflußt.
Dieses unterschiedliche Verhalten der Schwingungsenergien der Cl- bzw. Br - Oktaeder wird auch für die infrarotaktiven Moden gefunden (Rössler 1981).

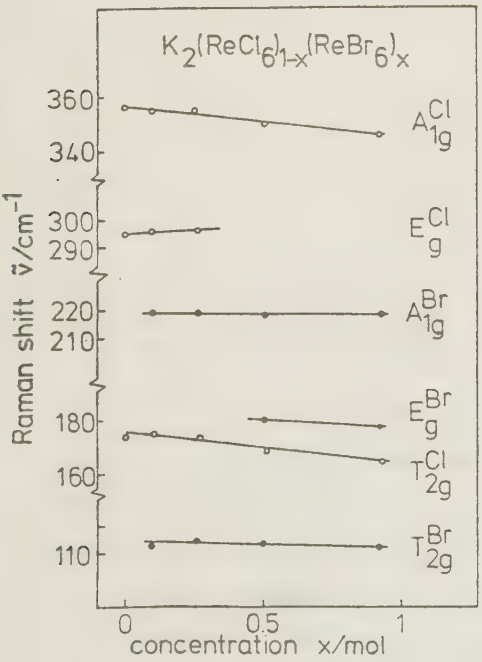


Abb. 5.18 : Ramanverschiebung aller Oktaedermoden in $K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$

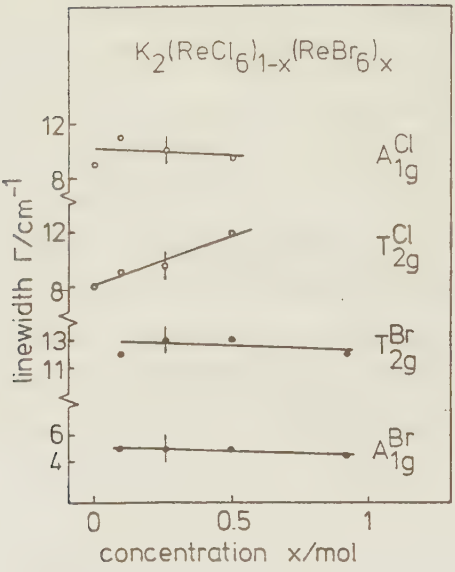


Abb. 5.19 :
Linienbreiten einiger Oktaedermoden in $K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$

5.2.6 $(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$ $0 \leq x \leq 1$

Mischkristalle dieses Typs wurden von Müller mit dem Verfahren D hergestellt (Müller 1977).

Ramanmessungen wurden nur für den niederenergetischen Bereich ($\nu \leq 400$ cm^{-1}) durchgeführt. Die hochenergetischen NH_4^+ Moden ($\nu > 1000$ cm^{-1}) wurden nicht vermessen.

In diesen Mischkristallen wird sowohl Ein- als auch Zweimodenverhalten für die Oktaederschwingungen festgestellt (Abb. 5.20). Die Moden der Symmetrie A_{1g} und E_g erscheinen getrennt im Spektrum, während die interne T_{2g} als eine einzige Mode auftaucht. Da die T_{2g} - Schwingungen in den reinen Substanzen nur ca. 7 cm^{-1} separiert sind (173 cm^{-1} $(NH_4)_2SnCl_6$ und 180 cm^{-1} in

$(NH_4)_2ReCl_6$), während die Linienbreiten 18 cm^{-1} bzw. 24 cm^{-1} betragen, wurde das in 5.2.2.2 beschriebene Verfahren der Überlagerung von Lorentzprofilen benutzt, um die Möglichkeit der Superposition der einzelnen Linien auszuschließen. Die gestrichelten Linien in Abb. 5.20 bzw. 5.21 zeigen die daraus resultierenden Ramanverschiebungen und Linienbreiten. Zusätzlich wurde mit dem gleichen Herstellungsverfahren ein Mischkristall $K_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$ hergestellt, mit einer Re - Konzentration von ungefähr 50%.

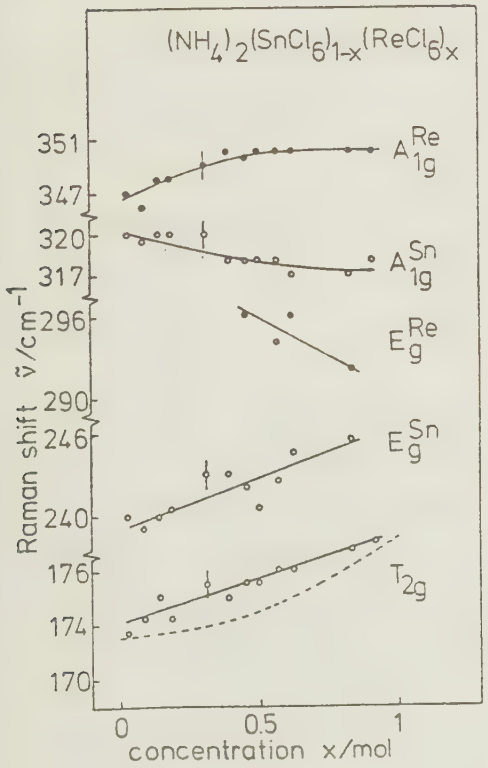


Abb. 5.20 : Ramanverschiebung aller Oktaedermoden in $(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$. Die gestrichelte Linie ist die aus der Superposition von Lorentzlinien gefundene Linienlage.

In diesem Fall beträgt die Linienbreite der T_{2g} - Mode sowohl in reinem K_2SnCl_6 als auch K_2ReCl_6 etwa 8 cm^{-1}, so daß in dem Fall einer einfachen Superposition beide Linien getrennt sichtbar sein sollten. Dieses war nicht der Fall. Eine Superposition kann somit ausgeschlossen werden.

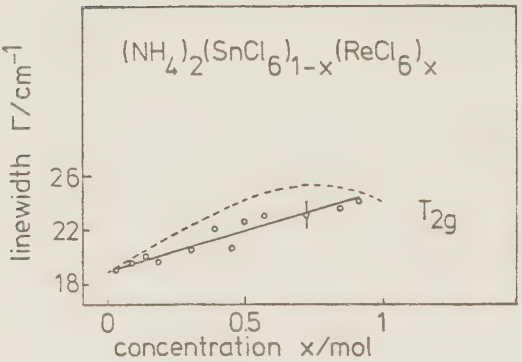


Abb. 5.21 : Linienbreite der T_{2g} - Oktaedermode in $(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$. Die gestrichelte Linie ist die aus Lorentzlinien gefundene Linienbreite.

5.2.7 $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$ $0 \leq x \leq 1$

$(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$-Mischkristalle wurden nach dem Verfahren B (Ausfällen durch chemische Reaktion) hergestellt. Die Zusammensetzung wurde mit Atomabsorrtionspektroskopie überprüft. Während K_2SnBr_6 nur oberhalb von 399 K eine kubische Struktur aufweist und bei Zimmertemperatur monoklin ist (Kap. 4.3), behält Rb_2SnBr_6 seine kubisch Flächenzentrierte Struktur auch bei tiefen Temperaturen.

Abb. 5.22 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten als Funktion

der Rb^+-Konzentration. Ist diese höher als ca. 21%, so sind die Mischkristalle bei Zimmertemperatur kubisch. (Kap. 6)
Es wurde keine anomale Linienverbreiterung bzw. Aufspaltung infolge von Inhomogenitäten festgestellt.
Abb. 5.23 und 5. 24 zeigen die Linienbreiten und Ramanverschiebungen der internen Oktaedermoden. Die externe Gitterschwingung konnte, wie in den meisten Bromverbindungen, infolge zu kleiner Intensität nicht nachgewiesen werden.

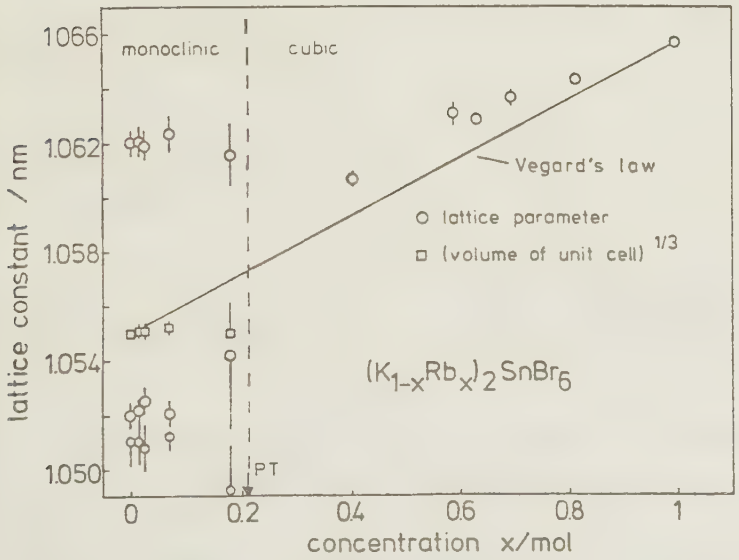


Abb. 5.22 : Gitterkonstanten von $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$ Mischkristallen.
PT bezeichnet die Konzentration, bei der der Phasenübergang bei Zimmertemperatur stattfindet.

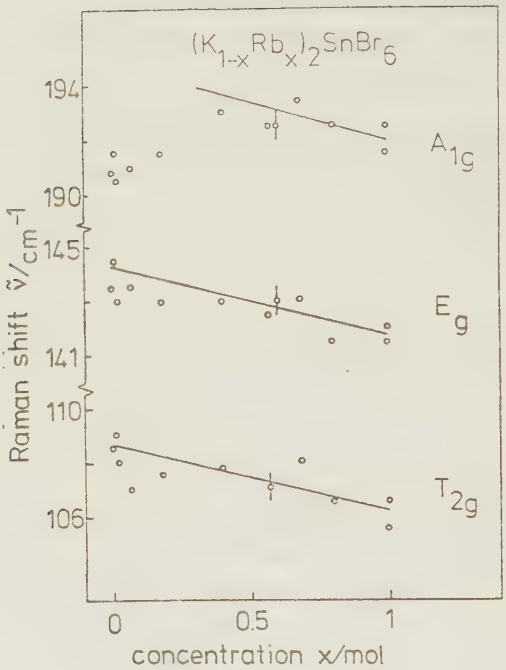


Abb. 5.23 :
Ramanverschiebung aller Oktaedermoden in $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$.
Die durchgezogene Linie ist die aus den Druckexperimenten extrapolierte Ramanverschiebung.

Die Linienbreiten als Funktion der Temperatur zeigen keinerlei Hinweise auf Inhomogenitäten in den Mischkristallen.
Für die A_{1g} und E_g wird lineares Verhalten gefunden, für die im kubischen Kristall dreifach entartete T_{2g} unterhalb von 40% Rb^+-Konzentration eine starke Verbreiterung. Diese rührt von der fortschreitenden Linienaufspaltung dieser Mode infolge der Pasenübergänge bei niedrigen Rb^+-Konzentrationen her. Eine ähnliche Anomalie unterhalb von 40% wird für die Ramanverschiebung der vollständig symmetrischen A_{1g} - Mode gefunden.
Diese "Atemschwingung" ist besonders empfindlich im Hinblick auf

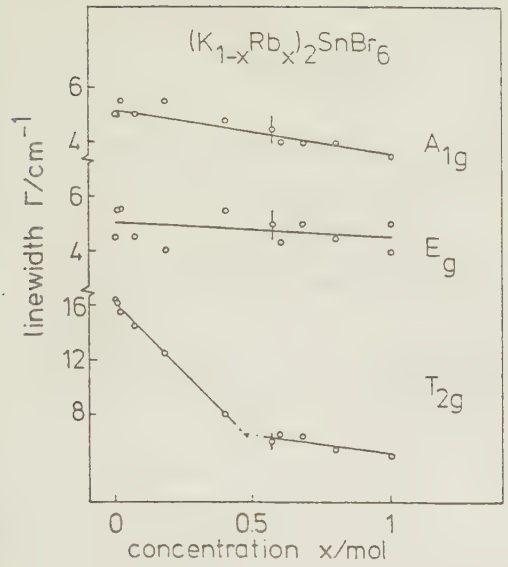


Abb. 5.24 :
Linienbreiten der Oktaedermoden in $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$. Durchgezogene Linien sind Hilfslinien.

"Volumenänderungen" im Kristall. Die Anomalie deutet somit auf eine Änderung der Lage der Oktaeder im Kristallverband hin. (Drehung der Oktaeder bei Phasenübergängen, Kap. 2.4). Obwohl in diesem Fall genauso wie bei $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ Mischkristallen die Linienverschiebung durch die virtual crystal approximation beschrieben werden kann, mit Ausnahme des anomalen Bereichs der A_{1g} , bietet sich hier wegen der Kenntnis der Druckkoeffizienten von Rb_2SnBr_6 eine andere Erklärung an. Ausgehend von dem in Kap. 4.2 beschriebenen Zusammenhang von Kompressibilität und Druckkoeffizenten

$$\frac{d\nu}{dp} = -\frac{d\nu}{da}\,\frac{\kappa\, a}{3} \qquad a: \text{Gitterkonstante}$$

lässt sich ein Konzentrationskoeffizient für die Ramanverschie-

bung bestimmen:

$$\frac{d\nu}{dx} = - \frac{da}{dx} \frac{d\nu}{dp} \frac{3}{\kappa a}$$

Die Änderung der Gitterkonstanten mit der Konzentration wird linear angenommen und beträgt: $\frac{da}{dx} = 0.0092 \frac{nm}{mol}$

Die mittlere Gitterkonstante beträgt 1.0599 nm.

Die Druckkoeffizienten für die einzelnen Moden können der Tab. 4.2 entnommen werden.

Die Krompressibilität von Rb_2SnBr_6 wurde von Wruk (Wruk 1982) mit Brillouinstreuung bestimmt:

$$\kappa = 79.6 \quad TPa^{-1}$$

Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.23 zeigen die so gewonnene Ramanverschiebung als Funktion der Konzentration.

Die Änderung der Schwingungsenergien kann somit ebensogut als ein "Druckeffekt" auf die Oktaeder infolge der kleinerwerdenden Gitterkonstanten erklärt werden.

Der Druck, der notwendig ist, um Rb_2SnBr_6 auf die Gitterkonstante von K_2SnBr_6 zusammenzudrücken beträgt hierbei ca. 3.3 kbar.

5.3 Zusammenfassung der Gitterdynamik an Hexahalogenometallat-Mischkristallen (Überlapp-Modell)

Bei den Hexahalogenometallat-Mischkristallen wurde sowohl Ein- als auch Zweimodenverhalten für die ramanaktiven Moden gefunden.

Kristall	Mode	ein / zwei Moden Verhalten
$(NH_{4-s}D_s)_2SnCl_6$	$T_{2g\ ext}$	ein
$(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$	$T_{2g\ ext}$	ein
	T_{2g}	ein
	E_g	ein
	A_{1g}	ein
$(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$	$T_{2g\ ext}$	zwei
	T_{2g}	ein
	E_g	ein
	A_{1g}	ein
$K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$	T_{2g}	zwei
	E_g	zwei
	A_{1g}	zwei
$K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$	T_{2g}	zwei
	E_g	zwei
	A_{1g}	zwei
$(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$	T_{2g}	ein
	E_g	zwei
	A_{1g}	zwei
$(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$	T_{2g}	ein
	E_g	ein
	A_{1g}	ein

Tab. 5.4 : Hexahalogenometallat Mischkristalle und Schwingungsverhalten von ramanaktiven Moden

Vergleicht man nun das Verhalten der ramanaktiven Moden in den einzelnen Mischkristallen mit den Schwingungsfrequenzen, so stellt man fest, daß dicht zusammenliegende Moden gleicher Symmetrie Einmodenverhalten aufweisen, während bei größerem Modenabstand Zweimodenverhalten auftritt.
Da Moden mit flacher Dispersion zu Zweimodenverhalten tendieren, während bei großer Dispersion häufig Einmodenverhalten auftritt (Barker 1975), wurde versucht, ein Kriterium für die Unterscheidung Ein - Zweimodenverhalten zu finden, das die Bandbreite berücksichtigt (Abb. 5.25).

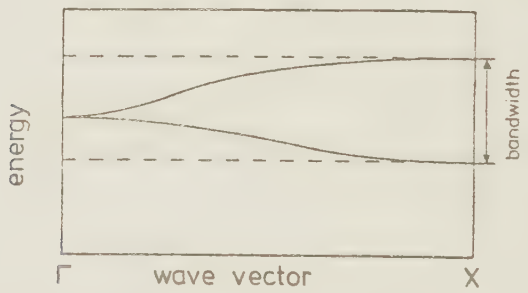


Abb. 5.25 : Bandbreite einer Dispersionskurve (schematisch)

Da bis jetzt keinerlei vollständige Messungen der Dispersionskurven von Hexahalogenometallaten vorliegen, wurden die Berechnungen von o'Leary und Wheeler (o'Leary 1970) für K_2ReCl_6 herangezogen, um erste Aussagen machen zu können. Chodos und Berg (Chodos 1979) haben ebenfalls Dispersionskurven berechnet (K_2SnCl_6, K_2SnBr_6), jedoch nur für Wellenzahlen unter 200 cm^{-1}.

Es wurde die relative Bandbreite in Prozent der Linienlage für K_2ReCl_6 bestimmt und wegen der Ähnlichkeit der A_2MX_6 - Verbindungen auf die anderen Spezies angewandt.
Abb. 5.26 zeigt die Bandbreiten in den jeweiligen Mischkristallsystemen.
Es zeigt sich, daß in allen Fällen, in denen sich die Bänder der Ausgangssubstanzen der Mischkristalle überlappen, Ein - modenverhalten auftritt.
Prüfstein für dieses einfache Modell könnte $(K_{1-x}Cs_x)_2SnCl_6$ sein, wie aus der Abb. 5.26 hervorgeht, da bei einigen Moden die Bänder nur sehr wenig separiert sind. Jedoch ließen sich bisher Mischkristalle dieses Typs wegen zu großer Unterschiede in den Kationenradien nicht herstellen.
Genauere Aussagen über Ein- bzw. Zweimodenverhalten in Mischkristallen, unter Berücksichtigung der Dispersion, wurden von Elliot und Mitarbeitern (Elliot 1974) mit Hilfe der "coherent potential approximation" (CPA) gemacht.
Die Berechnungen beziehen sich aber auf Kristallsysteme mit zwei Atomen pro Elementartzelle, z.B. $Na_xK_{1-x}Cl$, also vom generellen Typ $AB_{1-x}C_x$, und sind nicht anwendbar auf kompliziertere Strukturen, wie z.B. die Hexahalogenometallate mit molekularen Einheiten in der Elementarzelle.
Dieses in diesem Kapitel beschriebene einfache Modell ist natürlich nicht in der Lage, Mischkristallsysteme zu beschreiben, die konzentrationsabhängig einen Wechsel von Ein - zu Zweimodenverhalten zeigen, wie z.B. $InSb_xP_{1-x}$ oder $GaAs_{1-x}Sb_x$. Hier können für einfache, d.h. zweiatomige Kristallsysteme

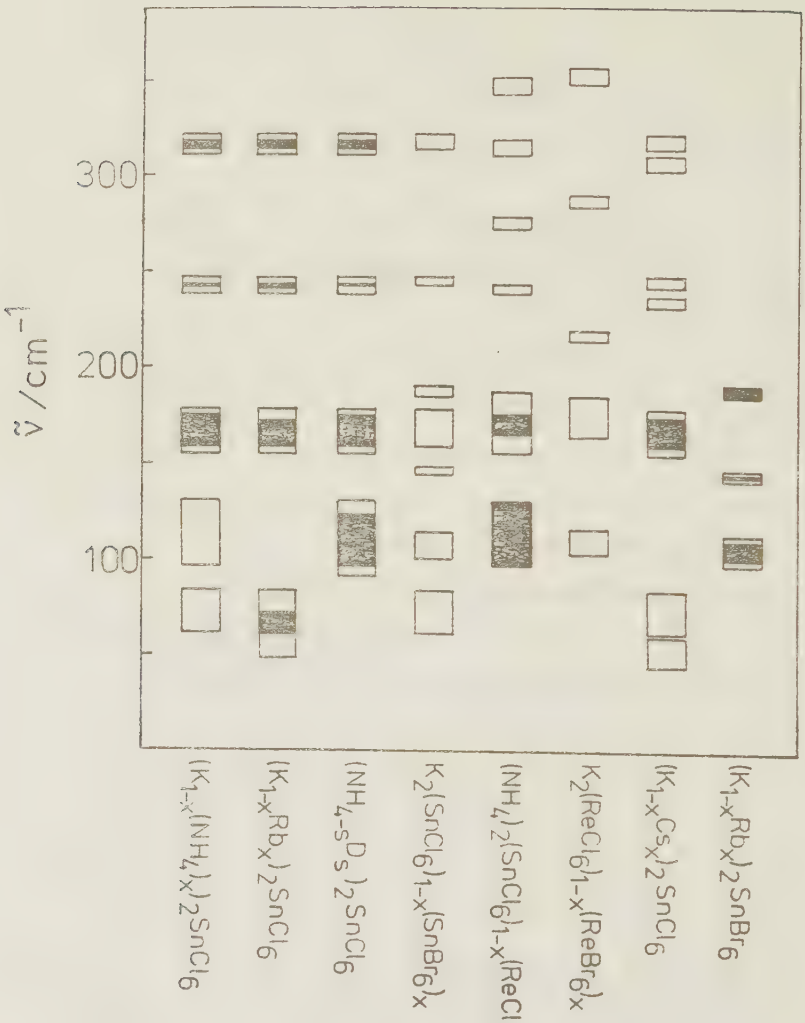


Abb. 5.26 : Bandbreiten einiger Hexahalogenometallat-Mischkristalle. (schwarz kennzeichnet überlappte Bänder)

andere Modelle Auskunft liefern, wie zum Bsp. CPA, MREI (modified random element isodisplacement model) und "renormalisation group method" (Schmeltzer 1981).

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß in Kristallsystemen, in denen das "gap" zwischen akustischen und optischen Moden sehr klein ist (z.B. KCl-NaCl), infolge möglicher Wechselwirkungen eine klare Begrenzung der Bänder schwierig ist.

Tabelle 5.5 ist eine Liste von Mischkristallsystemen, mit denen dieses einfache Überlappungsmodell überprüft werden soll.

Die experimentellen Ergebnisse, d.h. die Unterscheidung Ein- oder Zweimodenverhalten stammen aus verschiedenen Quellen. (Elliot 1974, Verleur 1967, Barker 1968, Chang 1971, Burns1981)

Die Dispersionskurven wurden dem Buch von Bilz (Bilz 1979) entnommen.

Es zeigt sich, daß das "Überlapp - Modell" für die angegebenen Mischkristalle gute Übereistimmung mit den Experimenten ergibt.

In den Fällen,in denen es versagt, $K_{1-x}Rb_xI$,$Ga_{1-x}In_xAs$, GaP_xAs_{1-x}, wurde ein sehr geringes Überlappen der Dispersionkurven bzw. ein geringes "gap" zwischen optischen und akustischen Moden festgestellt. Das letztere ist bei den GaAs - haltigen Mischsystemen der Fall.

Bemerkenswert ist, daß auch die CPA in einer GaAs - haltigen Verbindung, $GaAs_{1-x}Sb_x$ versagt (Elliot 1974).

Eine genauere Überprüfung dieses einfachen Modells für kompliziertere Strukturen, z.B. Perovskite und Hexahalogenometallate, scheitert an fehlenden vollständigen Dispersionsdaten dieser Systeme.

Mischkristall	ein - zwei - Moden	
	Experiment	Überlapp - Modell
$Na_xK_{1-x}Cl$	I	I
$K_xRb_{1-x}Cl$	I	I
$K_xTl_{1-x}Cl$	I	I
$Ca_xSr_{1-x}F_2$	I	I
$Ba_xSr_{1-x}F_2$	I	I
KCl_xBr_{1-x}	I	I
$GaAs_{1-x}Sb_x$	II,I (konz.-ab)	I
$Cd_xZn_{1-x}S$	I	?
$ZnSe_xTe_{1-x}$	I	?
$Ni_xCo_{1-x}O$	I	I
$K_{1-x}Rb_xI$	II	I (geringer Überlapp)
$Zn_xCd_{1-x}Te$	II	II
GaP_xAs_{1-x}	II	I (kleines gap)
InP_xAs_{1-x}	II	II
$Ga_{1-x}In_xAs$	II	I (kleines gap)
$Ga_{1-x}In_xSb$	II	II
$InAs_{1-x}Sb_x$	II	II
ZnS_xSe_{1-x}	II	II
$Na_xRb_{1-x}I$	?	II
$(KNiF_3)_x(KMgF_3)_{1-x}$	I oder II	?
$(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$	I	?
Hexahalogenometallate	s. Abb. 5.26 und Tabelle 5.4	

Tab. 5.5 : Mischkristalle verschiedenen Typs als Test für das Überlapp - Modell (experimentelle Daten aus (Elliot 1974, Verleur 1967, Barker 1968, Chang 1971, Burns 1981), Dispersionsdaten aus (Bilz 1979)

Das hier vorgestellte Überlapp - Modell erscheint im Hinblick auf die Vorhersage von Ein - bzw. Zweimodenverhalten von Mischkristallsystemen konkurrenzfähig, wenn kein Wechsel des Verhaltens als Funktion der Konzentration auftritt.

6. PHASENÜBERGÄNGE

6.1 Phasenübergänge in reinen Hexahalogenometallaten

Die strukturellen Änderungen in den Hexahalogenometallaten zeigen ein vielfältiges Erscheinungsbild.
Einige Vertreter dieser Gruppe haben keinerlei struktuelle Änderung bei abnehmender Temperatur. Sie behalten ihre gewöhnlich kubische Hochtemperaturphase bis zu He - Temperaturen bei (Rb_2SnCl_6, Rb_2SnBr_6, K_2PtCl_6 u.a).
Andere wiederum durchlaufen einen (K_2OsCl_6), zwei (K_2SnCl_6, K_2SnBr_6 usw.) oder gar mehrere Phasenübergänge (K_2ReCl_6, K_2ReBr_6). Diese Phasenübergänge können erster Ordnung ($(NH_4)_2SnBr_6$, (Freire 1982) oder zweiter Ordnung (z.B. K_2SnCl_6) sein.
In Kap. 2.4 wurde am Beispiel von K_2SnCl_6 der Ablauf solcher Phasenübergänge gezeigt. Für die Phasenübergänge zweiter Ordnung ist eine damit verbundene Oktaederdrehung und somit weichwerdende Rotationsschwingung typisch. Eine umfangreiche Liste der Phasenübergänge in Hexahalogenometallaten kann aus (Henkel 1980b) entnommen werden. Tab. 6.1 ist eine Liste der Phasenübergangstemperaturen, der für diese Arbeit benötigten A_2MX_6 - Verbindungen.
In den folgenden Kapiteln wird der Einfluß der Mischungskonzentration der einzelnen Mischkristallsysteme auf die Phasenübergangstemperatur des obersten Phasenübergangs beschrieben.

	T_c/K				
K_2SnCl_6	262	255			
Rb_2SnCl_6	C				
Cs_2SnCl_6	C				
K_2SnBr_6	399	375			
Rb_2SnBr_6	C				
$(NH_4)_2SnCl_6$	C				
K_2ReCl_6	111	103	76	11	
K_2ReBr_6	269	257	246	225	15
$(NH_4)_2ReCl_6$	C				

Tab. 6.1 : Phasenübergangstemperaturen einiger A_2MX_6 - Verbindungen.
C: kubisch bei He - Temperatur

6.2 Methoden zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen in Hexahalogenometallaten

Phasenübergangstemperaturen der strukturellen Phasenübergänge in den Hexahalogenometallaten können auf verschiedene Art und Weise bestimmt werden.
Eine Auswahl der möglichen Methoden wird in diesem Kapitel beschrieben und auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Dieses sind Röntgen-bzw. Neutronenstreuung, Thermoanalysen (DSC, DTA), Kernquadrupolresonanz (NQR) und Ramanstreuung.
Für die Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen mit Röntgen - bzw. Neutronenstreuung wird direkt die Änderung der Bravaisgitter,

d.h. der Gitterkonstanten bzw. der Winkel der Kristallstruktur bestimmt. Dazu ist normalerweise eine ungefähre Kenntniss der Gitterstruktur, d.h. kubisch, tetragonal, monoklin usw. notwendig, um die auftretenden Braggreflexe indizieren zu können. Eventuelle temperaturabhängige Abweichungen von der Hochtemperatursymmetrie werden zu null extrapoliert. Die dazugehörige Temperatur liefert die Phasenübergangstemperatur. Einkristallmethoden eignen sich naturgemäß besser als Pulvermethoden.
Ist ein Phasenübergang erster Ordnung bzw. schwach erster Ordnung, d.h. existiert eine latente Wärme, sind Thermoanalysen, wie "differential thermal analysis" (DTA) und "differential scanning calorimetry" (DSC), möglich. Genau, wenn auch schwierig, sind direkte Messungen der spezifischen Wärme.
Bei der DTA - Messung werden der zu untersuchenden Probe und einer Referenz gleiche Energiemengen zugeführt und die Temperaturdifferenz zwischen beiden gemessen. Die infolge latenter Wärme auftretenden Änderungen dieser Differenz können zu Bestimmung der Phasenübergangstemperatur benutzt werden.
Bei der DSC - Messung werden Probe und Referenz stets auf gleicher Temperatur gehalten. Die durch Freiwerden der latenten Wärme entstehende Temperaturänderung wird durch entsprechende Heizleistung kompensiert. Damit kann die Phasenumwandlungsenthalpie direkt bestimmt werden. Mit der Kernquadrupolresonanz (NQR) wird die Resonanzfrequenz für die Halogenionen bestimmt. Liegen alle Halogenionen auf äquivalenten Gitterplätzen (kubischer Fall), haben sie alle die gleiche Resonanzfrequenz. Änderungen der Kristallsymmetrie führen zur Aufhebung der Entartung, die daraus resultierende Aufspaltung der NQR-Linie kann

zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur benutzt werden. Änderung der Symmetrie eines Kristallsystems führt zu mannigfaltigen Änderungen im Ramanspektrum des Kristalls. Diese können Aufhebung von Entartungen von Linien, "soft" Moden oder durch Änderung des Volumens der Elementarzelle auftretende neue Moden sein.

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung ändert sich die Energie von Moden kontinuierlich mit der Temperatur. Wegen der endlichen Linienbreite und des endlichen Auflösungsvermögens des Spektrometers ist somit eine Extrapolation notwendig. Die Änderungen in der Nähe des Phasenüberganges sind nicht messbar. Diese Extrapolationen können zu falschen Übergangstemperaturen führen. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist innerhalb von 1 - 2 K eine drastische Aufspaltung entarteter Moden sichtbar. Hier ist diese Methode gut geeignet die Phasenübergangstemperatur zu bestimmen.

Die bei Phasenübergängen zweiter Ordnung in diesen Kristallsystemen auftretenden weichwerdenden Rotationsmoden können auch zur ungefähren Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen herangezogen werden. Auch hier gibt es die Schwierigkeit, daß direkt in der Nähe des Phasenübergangs eine Beobachtung dieser Moden wegen ihrer abnehmenden Energie und zunehmenden Dämpfung und der intensiven quasielastischen Streuung, nicht möglich ist.

Ändert sich die Größe der Elementarzelle während des Phasenübergangs, z.B. im K_2SnCl_6 um einen Faktor zwei, so wird die Ausdehnung der Brillouinzone verkleinert (Faktor zwei bei K_2SnCl_6). Dadurch werden in der neuen Brillouinzone Punkte, die in der Hochsymmetriephase Zonenrandpunkte waren, zu Γ- Punkten ($\underline{k} = 0$).

Diese ehemals wegen der Ramanauswahlregel $\underline{k} = 0$ nicht raman-aktiven Moden werden erlaubt. Die Intenstität dieser Moden wächst über wenige Grad stark an (Abb. 6.1).

Somit läßt sich die Phasenübergangstemperatur für Phasenübergänge, die mit einer Vervielfachung der Elementarzelle verbunden sind, sehr gut extrapolieren.

Da die Mischkristallproben in Pulverform vorlagen, wurden DSC, NQR und Ramanspektroskopie benutzt; dabei sind die obengenannten Einschränkungen zu beachten, d.h. DSC kann nur Phasenübergänge nachweisen die erster oder schwach erster Ordnung sind.

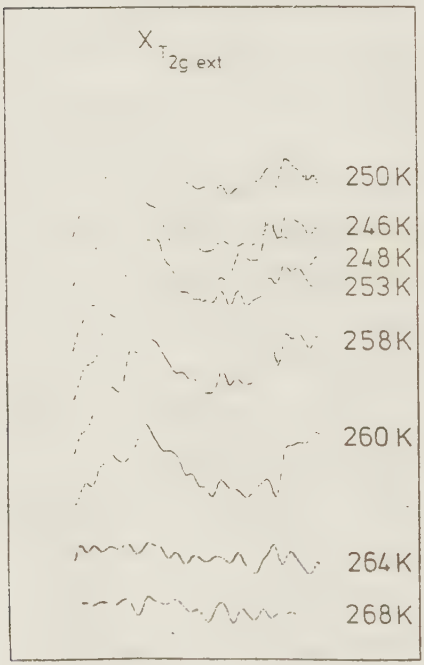


Abb. 6.1 : Intensitätsanstieg der $X_{T_{2g}}$ in K_2SnCl_6 unterhalb des ersten Phasenübergangs bei 262 K. (geglättet nach Savitzki 1964)

Genaue T_c - Bestimmungen mit Ramanstreuung sind nur möglich, wenn zusätzliche Linien aus dem Untergrund "herauswachsen" und ihr Intensitätsverlauf klar zu null extrapolierbar ist.

Dieses ist der Fall bei Phasenübergängen 1. Ordnung ($(NH_4)_2ReBr_6$ (Freire 1982)) oder bei Vervielfachung der Elementarzelle durch den Phasenübergang oder, wenn ehemals ramanverbotene Moden durch die Strukturänderung ramanaktiv werden.

Die DSC - Messungen an mit Rb bzw. NH_4 dotiertem K_2SnCl_6 wurden zusätzlich auf den Konzentrationsbereich $x < 0.1$ dadurch beschränkt, daß die Übergangsenthalpie für Proben mit $x > 0.1$ verschwand. Die Ursache für die Abnahme der Wärmetönung des Phasenübergangs ist noch nicht geklärt.

Auf den gleichen Messbereich beschränkt ist die NQR - Spektroskopie. Die Ursache dafür ist ihre Selektivität, d.h. zum Signal tragen nur die Cl^- - Ionen bei, die ungestört von Verunreinigungen sind. In der Umgebung der Verunreinigung sind die Störungen des Quadrupolmoments so groß, daß die Signale verschmiert werden. Die Folge ist eine Abnahme der Signalintensität mit wachsender Verunreinigungskonzentration, die in der Regel eine Messung von Proben mit wesentlich mehr als 10% Dotierungsgrad unmöglich macht.

Phasenübergangstemperaturmessungen über den gesamten Mischbereich konnten mit DSC durchgeführt werden an $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$ (Rössler 1978), mit Ramanstreuung an $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$ und $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$.

Zusätzliche Informationen wurden für die letzte Probe mit DSC und NQR (Wirtz 1980) gewonnen.

$(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$ wurde im Bereich kleiner Konzentrationen mit DSC und NQR untersucht (Regelsberger 1978, Dimitropoulos 1979): zu-

sätzliche Messpunkte wurden durch Ramanstreuung bei 6K (Regelsberger 1981) und Neutronenstreuung bei 10K (Prager 1980) gewonnen. Die Phasenübergangstemperaturen von $K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$ wurden von Rössler (Rössler 1981) an Hand der NQR - Messungen von Dimitropoulos und Mitarbeitern bestimmt (Dimitropoulos 1978).

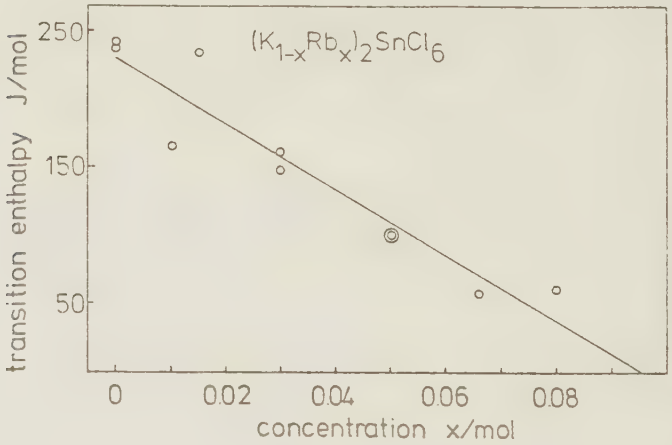


Abb. 6.2 : Phasenübergangsenthalpie des oberen Phasenübergangs in $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$

6.3 Vorausbemerkungen zu Phasenübergangstemperaturen mit Mischkristallen

Wie im Kapitel 2.2 beschrieben ist die Phasenübergangstemperatur abhängig vom "Radienverhältnis", das ist das Verhältnis von

Kationradius zum Radius der Tetraederlücke, in dem das Kation liegt.

Ist dieses Radienverhältnis kleiner als 0.89 so drehen sich die Oktaeder um einige Grad, um die Lücke zu verkleinern. Für $r > 0.93$ bleiben die A_2MX_6 - Verbindungen kubisch über den gesamten Temperaturbereich. Mit anderen Worten blockieren große Kationen die Oktaederdrehungen und führen zu niedrigen Phasenübergangstemperaturen.

Ersetzt man also z.B. im K_2SnCl_6 K^+ durch das größere Rb^+ oder auch durch das "sperrige" NH_4^+ (Rb_2SnCl_6 und $(NH_4)_2SnCl_6$ sind für den gesammten Temperaturbereich kubisch), so sollte dieses zu einer Abnahme der Phasenübergangstemperatur führen. Ebenso wird für Mischkristalle, bei denen beide Ausgangskomponenten Phasenübergänge zeigen, eine monotone Veränderung von T_c als Funktion der Konzentration erwartet.

6.4 Phasenübergangstemperaturen in gemischten A_2MX_6 — Verbindungen

Abb. 6.3 zeigt die Phasenübergangstemperaturen einiger Hexahalogenometallat Mischkristalle. Diese sind: $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$, $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$, $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$, $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$ und $K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$.

Die Phasenübergangstemperaturen wurden jeweils auf das T_c von K_2SnCl_6, K_2SnBr_6 und K_2ReCl_6 normiert.

Die monotone Änderung von T_c ist sichtbar. Sie ist in den meisten Fällen nichtlinear.

Um die theoretische Erklärung für dieses Verhalten zu finden, wurden zwei Annahmen gemacht:

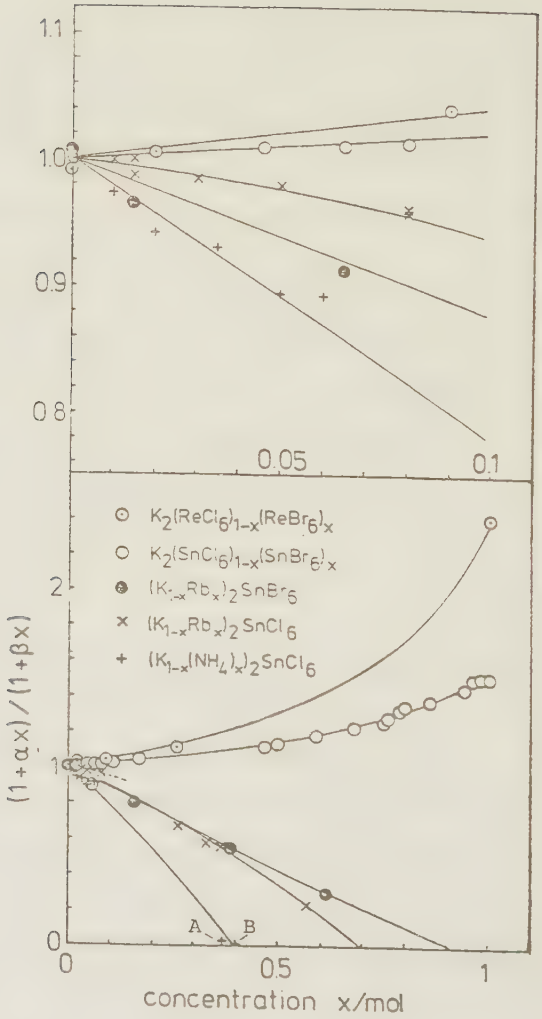


Abb. 6.3 : Normierte Phasenübergangstemperaturen in einigen Hexahalogenometallat-Mischkristallen. Durchgezogene Linien sind Fits.
A: Regelsberger 1981 B: Prager 1980

1) Da in den reinen Komponenten die Phasenübergänge 2. Ordnung sind, soll auch für den Mischkristall ein "soft phonon" mit $\omega^2(x,T) = A_x\ (T-T_c(x))$ existieren.

2) Da für viele Moden in den Mischkristallen die VCA anwendbar ist, soll sie auch für die "soft"- Moden gelten.

Ähnlich wie im Kapitel 5.2.2 gilt somit für die Rotationsschwingungsenergie im Mischkristall

$$\omega^2\ (x,T) = (d_o + d_1 x)\quad (T - T_c(x))$$
$$(d_o + d_1 x)T - (d_o T_c(x) + d_1 T_c(x) x\ ) \qquad \text{(Gl.6.1)}$$

Im Gegensatz zur Mittelung für die Schwingungsfrequenzen der externen Mode $T_{2g\ ext}$ in $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ werden hier nicht die Kraftkonstanten und Trägheitsmomente getrennt gemittelt, da in der Nähe des Phasenübergangs beide nicht unabhängig sind. Die Phononenanomalie ist von Kopplungskonstanten 4. Ordnung bestimmt (Pytte 1972). D.h. , eine Änderung des Trägheitsmomentes bedingt eine Änderung der Schwingungsamplitude und damit eine Änderung der Kopplungskonstanten.
Die Mittelung wird somit direkt für den Temperaturkoeffizienten vorgenommen.
Für die Phasenübergangstemperatur wird $\omega^2(x,T)=0$; dieses führt zur trivialen Lösung $T(\omega^2=0) = T_c(x)$.
Für x=0 gilt:

$$\omega^2(0,T) = d_o\ (T-T_c(o))$$
$$= d_o T - b_o$$

Es wurde eine lineare Abhängigkeit für d_o und b_o von der Konzentration x eingeführt. D.h. der zweite Term in Gl. 6.1 wird zu $b_o + b_1 x$. Für $\omega^2(x,T)$ erhält man somit $T(\omega^2=0) = T_c(x)$.

$$T_c(x) = \frac{b_o + b_1 x}{d_o + d_1 x}$$

$$= \frac{b_o}{d_o} \frac{1 + \frac{b_1}{b_o} x}{1 + \frac{d_1}{d_o} x}$$

$$T_c(x) = T_c(0) \frac{1 + \alpha x}{1 + \beta x} \qquad \text{(Gl. 6.2)}$$

Diese Gleichung liefert die durchgezogenen Linien in Abb. 6.3, wobei α und β Fitparameter sind.

Bei allen Proben, bis auf $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$, reicht für den gesamten Konzentrationsbereich ein einziger Parametersatz.

Für Rb^+ dotiertes K_2SnCl_6 muß für $x \leq 0.08$ bzw. $x > 0.08$ jeweils ein getrennter Satz von α und β gewählt werden.

Tab. 6.2 gibt diese Parameter für die verschiedenen Mischkristalle an. Für die drei Mischkristallreihen, bei denen eine Komponente keinen Phasenübergang zeigt, sind die kritischen Konzentrationen x_c, d.h. $T_c(x) = 0$ K, angegeben.

Sie betragen bei NH_4^+- und Rb^+-dotiertem K_2SnCl_6 $x_c=0.4$ und $x_c=0.7$ und bei $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$ $x_c=0.9$. Diese Verbindung zeigt mit kleinem β eine nahezu lineare Variation der Phasenübergangstemperatur mit der Konzentration.

Grob kann die Variation von $T_c(x)$ in drei Gruppen unterteilt

werden:

a) lineares Verhalten

b) Abweichung vom linearen Verhalten nach oben (positive Krümmung)

c) Abweichung vom linearen Verhalten nach unten (negative Krümmung)

Mischkristall	α	β	x_c
$((NH_4)_x\ K_{1-x})_2SnCl_6$	-2.5	(-0.37)	0.4
$K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$	-0.44	-0.64	---
$(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ $(x\leq 0.08)$	(-3.9)	(-3.5)	---
$(x\geq 0.08)$	-1.44	-0.37	0.7
$(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$	-1.09	0.15	0.9
$K_2(ReCl_6)_{1-x}(ReBr_6)_x$	-0.33	-0.72	---

Tab. 6.2 : T_c - Parameter für einige Hexahalogenometallat-Mischkristalle. Werte in Klammern sind ungenau.

Um eine physikalische Erklärung für diese drei Typen zu finden, wurde ein zweiter Ansatz vorgenommen, um Gleichung 6.2 zu rechtfertigen.

Dazu wurde für beide Ausgangssubstanzen angenommen, $\omega^2 \propto (T-T_c)$, unabhängig davon, ob der Kristall einen Phasenübergang zeigt oder nicht.

Damit erhält man:

$$\omega^2(x,T) = d_1(T-T_{c1})(1-x) + d_2(T-T_{c2})\,x$$

Mit $\omega^2(x,T) = 0$ erhält man:

$$T_c(x) = T_{c1}\,\frac{1 + \left(\frac{d_2}{d_1}\,\frac{T_{c2}}{T_{c1}} - 1\right) x}{1 + \left(\frac{d_2}{d_1} - 1\right) x} \qquad \text{(Gl. 6.3)}$$

wobei $\frac{d_2}{d_1}\,\frac{T_{c2}}{T_{c1}} - 1 = \alpha$ und $\frac{d_2}{d_1} - 1 = \beta$

Lineares Verhalten liegt vor, wenn $\beta=0$ ist. Das bedeutet, daß in diesem Fall $d_1=d_2$ ist, d.h. gleiche Temperaturkoeffizienten für ω^2 in beiden Ausgangssubstanzen.
Dieses bedeutet, daß für Rb_2SnBr_6 ein "presoftening" zu erwarten ist, obwohl diese Verbindung für T>0K keinen Phasenübergang hat.

Ein derartiger "incipient" Phasenübergang wird auch in K_2PtCl_6 vermutet (Armstrong 1972, McElroy 1976).
Durch eine Kurvendiskussion von Gl. 6.3 lassen sich die Bedingungen für eine positive bzw. negative Abweichung vom linearen Verhalten für $T_c(x)$ finden.
Eine zusätzliche Einschränkung soll sein, daß innerhalb des Definitionsbereiches $0 \leq x \leq 1$ keine Polstelle auftreten soll.

1) Eine positive Krümmung tritt dann auf, wenn:

   a) $\beta>0$ und $\alpha>\beta$ $\qquad T_{c2}>T_{c1}$

   b) $-1<\beta<0$ und $\alpha<\beta$ $\qquad T_{c2}<T_{c1}$

2) Eine negative Krümmung tritt dann auf, wenn:

a) $-1<\beta<0$ und $\alpha>\beta$ $\quad T_{c2}>T_{c1}$

b) $\beta>0$ und $\alpha<\beta$ $\quad T_{c2}<T_{c1}$

Anders ausgedrückt:

Ist $T_{c2} < T_{c1}$

dann ist für $d_2 < d_1$ $\quad (d_1, d_2 > 0)$

die Krümmung positiv

und für $d_2 > d_1$ $\quad (d_1, d_2 > 0)$

die Krümmung negativ

Ist $T_{c2} > T_{c1}$

dann ist für $d_2 < d_1$ $\quad (d_1, d_2 > 0)$

die Krümmung negativ

und für $d_2 > d_1$ $\quad (d_1, d_2 > 0)$

die Krümmung positiv

In NH_4^+- und Rb^+-dotiertem K_2SnCl_6 und bei $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$ sollte die Temperaturabhängigkeit der Rotationsschwingung keine oder nur eine geringe negative Steigung aufweisen, da die Kristalle für x = 1 keinen Phasenübergang zeigen. Mit $T_{c2} < T_{c1}$ wird somit eine positive Krümmung erwartet.

Dieses wird auch bei $(K_{1-x}(NH_4)_x)_2SnCl_6$ und $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ gefunden, während das mit Rb^+ dotierte K_2SnBr_6 einen nahezu linearen Verlauf zeigt. Dieses deutet,wie oben bemerkt, auf ein "presoftening" hin. In den Fällen,in denen beide Komponenten einen Phasenübergang zeigen, sind sowohl positive als auch negative Abweichungen vom linearen Zusammenhang zu erwarten, ab-

hängig vom Verhältnis d_2 / d_1.

In den Fällen $K_2(SnCl_6)_{1-x}(SnBr_6)_x$ und $K_2(ReBr_6)_x(ReCl_6)_{1-x}$ weist $T_c(x)$ eine "negative" Krümmung auf.

Dieses weist darauf hin, daß in beiden Substanzenreihen $d_2 < d_1$ ist, da $T_{c2} > T_{c1}$.

Die Temperaturkoeffizienten für K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 sind bekannt. (Vogt 1981, Lynn 1978), und betragen 1.68 $cm^{-2}\ K^{-1}$ und 2.0 $cm^{-2}K^{-1}$ liegen also in gleicher Größenordnung. Für die jeweilige bromreiche Seite liegen keinerlei Daten für "soft phonon" Frequenzen vor.

Für K_2SnCl_6 bzw. K_2SnBr_6 wurden allerdings Ramanmessungen in der Tieftemperaturphase durchgeführt (Engels 1977, Waschk 1979), diese lieferten 9.6$cm^{-2}\ K^{-1}$ und 3.45 $cm^{-2}\ K^{-1}$. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Steigung auch in der Hochtemperaturphase das gleiche ist, folgt aus 6.3, daß in $SnBr_6^{2-}$ - dotiertem K_2SnCl_6 ein Durchhängen von $T_c(x)$ zu erwarten ist, was durch die Messung in den Mischkristallen bestätigt wird.

Bis auf die Mischkristalle $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$ lassen sich alle Messergebnisse einer Mischkristallreihe mit einem Parametersatz anpassen.

In Rb^+- dotiertem K_2SnCl_6 sind zwei Sätze α,β notwendig. Dieses läßt auf ein unterschiedliches Verhalten des Wirtsgitters für kleine bzw. große Dotierungskonzentration schließen. Die Grenze für die Änderung des Verhaltens sollte die Konzentration sein, bei der die dotierten Atome miteinander zu wechselwirken beginnen. Diese Konzentration ist somit mit einer "Korrelationslänge" der Verunreinigung im Wirtsgitter verbunden.

Die hier erreichte Messgenauigkeit und die Anzahl der Proben einer Mischreihe ermöglichen es nicht, ein gleichartiges Verhalten auch für die anderen Mischkristallreihen auszuschließen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Da die strukturellen Phasenübergänge in den Hexahalogenometallaten von der Gitterdynamik der einzelnen Systeme abhängen, wurden ergänzende Messungen mit Neutronenstreuung und Ramanstreuung unter Druck in den reinen Systemen durchgeführt.

Mit inelastischer Neutronenstreuung wurde gezeigt, daß der Phasenübergang T_{c1} nur von der Librationsmode begleitet wird. Die tiefliegende akustische Mode zeigt keinerlei anomales Verhalten. Die mit Neutronenstreuung bestimmte Schallgeschwindigkeit variiert nicht mit der Temperatur bei Annäherung an den Phasenübergang, im Gegensatz zu Brillouin- und Ultraschallmessungen.

Die Kopplung an das elastische Verzerrungsfeld findet nur in unmittelbarer Umgebung des Γ-Punktes statt.

Um in den Mischkristallen eine Beschreibung für die Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Dotierungskonzentration zu finden, wurden wegen des Zusammenhanges mit der Gitterdynamik Ramanmessungen an gemischten Hexahalogenometallaten vorgenommen.

Diese Messungen dienten gleichzeitig zur Charakterisierung der Proben, da einige von ihnen erstmalig hergestellt wurden.

In deuteriertem $(NH_4)_2SnCl_6$ konnten die zusätzlich auftretenden Tetraedermoden mit Hilfe von Polarisationsmessungen und theoretischen Berechnungen identifiziert werden.

Der Deuterierungsgrad wurde zu 50.5% bestimmt.

In allen untersuchten Mischkristallsystemen wurde, in Abhängigkeit von der Bandbreite und dem Abstand der Schwingungsmoden der reinen Kristalle, Ein- bzw. Zweimodenverhalten gefunden.
Ein einfaches Überlapp - Modell wurde entwickelt, das es gestattet, das Verhalten vorherzusagen.
Im Falle von Einmodenverhalten können die Linienverschiebungen der betreffenden Moden mit der " virtual crystal approximation" beschrieben werden. Dieses wird besonders deutlich bei der ramanaktiven Gittermode in Rb^+-dotiertem K_2SnCl_6.
Bei einer Probe ($(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$) konnte die Linienverschiebung der Oktaedermoden zusätzlich als reiner Druckeffekt, hervorgerufen durch die Dotierung, erklärt werden.
Mit Hilfe der Ramanstreuung wurden Phasenübergangstemperaturmessungen in den Mischkristallen vorgenommen.
Es gelang, T_{c1} für alle Dotierungskonzentrationen zu bestimmen, auch in den Konzentrationsbereichen, die der NQR und DSC unzugänglich waren.
Eine einfache Beschreibung für den Verlauf der Phasenübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration wurde gefunden:

$$\frac{T_c(x)}{T_c(0)} = \frac{1 + \alpha x}{1 + \beta x}$$

Diese Beziehung liefert nichtlineares Verhalten für die Variation von T_{c1} mit x, α und β sind hierbei Fitparameter.
Ein einfaches, auf Landautheorie und VCA gestütztes Modell liefert eine Beschreibung für die obengenannte Abhängigkeit.
Im Fall von Rb^+ Ionen in K_2SnCl_6 müssen zwei Sätze von Para-

metern α und β für die Bereiche kleiner und großer Dotierungen berechnet werden.

Dieses rührt möglicherweise davon her, daß grundsätzlich ein Wechsel im Verlauf der Variation der Phasenübergangstemperatur zu erwarten ist,wenn die Wechselwirkung der Dotierungsatome untereinander einsetzt. Die Ausdehnung des wechselwirkungsfreien Bereichs hängt vom Mischkristallsystem ab.

Zur genaueren Bestimmung dieses Bereiches, und damit der Korrelationslängen der dotierten Kationen, müssen genaue T_c-Bestimmungen für eine Vielzahl niedrigdotierter Mischkristalle verschiedener Mischkristallsysteme vorgenommen werden.

Anhang A (Messergebnisse)

A) $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$

Probe Nr.	Rb-Konzentration x/mol		Übergangstemp. T/K	Gitterkonstante a/nm
	Lösung	Festkörper		
1	0	<0.002	262.4	1.00002±0.00013
2	0.0032	0.015±0.005	262	1.00019±0.00008
3	0.02	0.08 ±0.0025	251	1.00110±0.00009
4	0.095	0.364±0.01	145	1.00530±0.00020
5	0.195	0.263±0.01	175	1.00396±0.00020
6	0.301	0.331±0.005	150	1.00503±0.00012
7	0.51	0.567±0.01	62	1.00700±0.00011
8	0.62	0.674±0.008		1.00847±0.00017
9	0.812	0.823±0.008		1.01050±0.00020
10	1	>0.998		1.01181±0.00009

Probe Nr.	Konzen. x/mol	$\nu_{T_{2gext}}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{T_{2gext}}$ /cm^{-1}	$\nu_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	ν_{E_g} /cm^{-1}	Γ_{E_g} /cm^{-1}	$\nu_{A_{1g}}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{A_{1g}}$ /cm^{-1}	Asymm.
1	0	71.5	21.5	170.0	7.9	242.4	7.5	321.6	5.2	0.302
2	0.015	72.1	20.0	170.1	7.9	242.7	6.9	321.5	5.0	0.350
3	0.08	70.9	19.0	170.9	7.1	243.0	6.7	322.5	5.1	0.316
4	0.364	63.4	15.5	170.4	6.2	241.4	7.1	321.0	5.4	-0.065
5	0.263	66.4	16.5	170.1	6.5	242.0	6.9	321.2	5.3	0.09
6	0.331	64.1	15.0	170.2	6.1	241.5	7.1	320.6	5.1	0.0
7	0.567	61.5	11.0	170.3	5.7	240.8	6.9	320.6	5.0	-0.05
8	0.674	59.6	7.5	169.6	5.1	240.5	6.9	320.4	4.8	-0.07
9	0.823	58.9	6.0	169.6	5.1	239.8	7.1	319.0	4.2	0.0
10	1	58.1	4.0	169.8	4.7	239.6	7.1	318.6	3.5	0.0
		±0.5	±0.4	±0.7	±0.4	±0.8	±0.4	±1.0	±0.4	±0.05

B) Druckmessungen an K_2SnBr_6 und Rb_2SnBr_6

a) K_2SnBr_6

Druck p/ bar	ν_L /cm^{-1}	$\nu_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	ν_{E_g} /cm^{-1}	$\nu_{A_{1g}}$ /cm^{-1}	
0	81.6	109.2	143.6	190.2	
500	82.0	109.7	144.2	190.9	
1000	81.8	109.9	144.0	190.5	
1500	83.2	111.3	145.0	192.3	
2000	83.1	111.4!	144.4!	192.2	!1800bar
1750	83.1	111.3	144.5	191.4	
1250	82.7	111.3	144.7	192.1	
750	82.1	110.4	144.2	191.1	
250	82.2	110.0	144.1	190.2	
0	81.4	109.3	144.0	190.9	
1500	82.8	111.1	144.6	192.1	
750	81.6	110.0	143.7	190.5	

A_{1g}: 1.04 cm^{-1}/kbar

E_g : 0.48 cm^{-1}/kbar

Fehler der Ramanmesungen : 0.3 cm^{-1}

T_{2g}: 1.23 cm^{-1}/kbar

L : 0.85 cm^{-1}/kbar

b) Rb_2SnBr_6

Druck p/bar	$\nu_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	ν_{E_g} /cm^{-1}	$\nu_{A_{1g}}$ /cm^{-1}	
0	106.0	140.8	191.0	ohne Zelle
0	106.3	141.0	191.3	
1000	107.0	141.5	191.7	
1000	106.6	141.7	191.9	
1500	107.3	142.1	192.7	
2000	107.6	142.0	192.4	
1750	107.7	141.8	192.6	
1250	106.7	141.4	191.8	
750	106.7	141.1	191.3	
500	106.4	140.8	191.0	
250	106.1	140.5	190.6	
0	106.3	141.4	191.5	

A_{1g}: 0.87 cm^{-1}/kbar

E_g : 0.57 cm^{-1}/kbar

Fehler der Ramanmessungen : 0.3 cm^{-1}

T_{2g}: 0.76 cm^{-1}/kbar

C) $(K_{1-x}Rb_x)_2SnBr_6$

Probe	Rb-Konzen. x/mol	Übergangstemp. T/k	Gitterkonstante a/nm	monokliner Winkel β/°
0	0	402	1.0620±0.0004 1.0511±0.0009 1.0520±0.0004	90.15±0.4
0.01	0.015	385	1.0620±0.0005 1.0510±0.0009 1.0522±0.0004	90.18±0.33
0.02	0.02	---	1.0619±0.0005 1.0508±0.0009 1.0525±0.0005	90.17±0.50
0.05	0.18	321	1.0616±0.0010 1.0493±0.0020 1.0542±0.0033	90.45+0.17
0.1	0.065	364	1.0624±0.0006 1.0512±0.0006 1.0520±0.0005	90.12±0.48
0.2	0.61	120	1.0628±0.0002	
0.3	0.39	220	1.0607±0.0002	
0.4	0.69	---	1.0637±0.0003	
0.5	0.58	---	1.0631±0.0004	
0.6	0.81	---	1.0643±0.0001	
1	1	---	1.0657±0.0002	

Konzen x/mol	ν_L /cm^{-1}	$\nu_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	ν_{E_g} /cm^{-1}	Γ_{E_g} /cm^{-1}	$\nu_{A_{1g}}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{A_{1g}}$ /cm^{-1}
0	83	108.5	16.5	143.5	4.5	190.8	5.0
0.015	82	109.0	16.2	144.5	5.5	191.5	5.0
0.02	81	108.0	15.5	143.0	5.5	190.5	5.5
0.18		107.5	12.5	143.0	4.0	191.5	5.5
0.065	81	107.0	14.5	143.5	4.5	191.0	5.0
0.61		105.0	6.5	143.0	4.3	192.5	4.0
0.39		107.8	8.0	143.0	5.5	193.0	4.8
0.69		108.0	6.5	143	5.0	193.5	4.0
0.58		107.0	6.0	142.5	5.0	192.5	4.5
0.81		106.5	5.5	141.5	4.5	192.5	4.0
1		105.5	5.0	142.0	4.0	192.5	3.5
±2	±2	±1	±0.5	±1	±0.5	±1	±0.5

D) $(NH_{4-s}D_s)_2SnCl_6$ gemessene Linienlagen, freies Molekül(), freies Molekül plus Kristallkorrektur[]

NH_4				ND_4			
A_{1g}	3159	(3033)	[3159]	A_{1g}	2273	(2145)	[2271]
E_g	1658	(1685)	[1658]	E_g	1181	(1192)	[1165]
T^h_{2g}	----	(3134)	[3320]	T^h_{2g}	----	(2291)	[2477]
T^n_{2g}	1403	(1397)	[1403]	T^n_{2g}	1066	(1057)	[1063]

NH_3D				NHD_3			
E_g (T^n_{2g})	1242	(1236)	[1241]	E_g (T^n_{2g})	1112	(1108)	[1113]
E_g (E_g)	1591	(1612)	[1595]	E_g (E_g)	1394	(1406)	[1389]
E_g (T^h_{2g})	3245	(3132)	[3261]	E_g (T^h_{2g})	2439	(2293)	[2422]
A_{1g} (T^n_{2g})	1411	(1397)	[1410]	A_{1g} (T^n_{2g})	1072	(1059)	[1072]
A_{1g} (A_{1g})	2370	(2256)	[2377]	A_{1g} (A_{1g})	2307	(2179)	[2290]
A_{1g} (T^h_{2g})	3151	(3062)	[3159]	A_{1g} (T^h_{2g})	3211	(3107)	[3204]

NH_2D_2		
A_{2g} (E_g)	1440	(1459)
B_{1g} (T^h_{2g})	2448	(2296)
B_{1g} (T^n_{2g})	1330	(1321)
B_{2g} (T^h_{2g})	3228	(3130)
B_{2g} (T^n_{2g})	1165	(1154)
A_{1g} (T^n_{2g})	1109	(1102)
A_{1g} (E_g)	1552	(1565)
A_{1g} (A_{1g})	2316	(2216)
A_{1g} (T^h_{2g})	3202	(3086)

E) $(NH_4)_2(SnCl_6)_{1-x}(ReCl_6)_x$

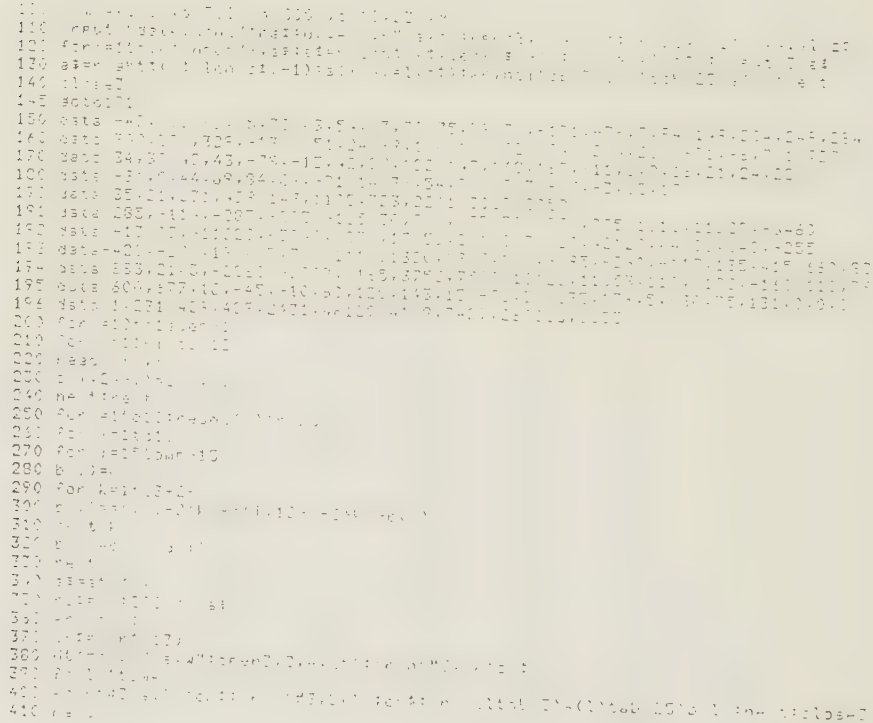
Probe	Konz. /%	$\nu_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{T_{2g}}$ /cm^{-1}	$\nu_{E_g(Sn)}$ /cm^{-1}	$\nu_{E_g(Re)}$ /cm^{-1}	$\nu_{A_{1g}(Sn)}$ /cm^{-1}	$\nu_{A_{1g}(Re)}$ /cm^{-1}	$\Gamma_{A_{1g}(Sn)}$ /cm^{-1}
M400	8.9	174.5	19.5	239		319.5	346	6
M401	18.4	174.5	19.5	240.5		320	348	6
M402	31.0	177	20.5	243		320	349	6
M403	38.8	176	22	243		318	348	6.5
M404	49.7	177	22.5	240.5		318	350	7
M405	62.6	178	23.0	244.5	296	317	350	6.5
M406	84.3	179.5	23.5	245.5	292	317	350	7.5
M407	91.4	180	24.0			318	350	
M408	2.9	173.5	19.0	240		320	347	5.5
M409	14.0	176	20.0	240		319.5	348	6
M410	45.6	177	20.5	242	296	318	349.5	6
M411	57.2	178	22.5	242.5	294	318	350	6.5
		±1		±0.5	±2	±1	±1	±0.5

ANHANG B Messprotokoll einer Neutronenstreumessung

```
--------------------------------------------------------------------------------
--------------------------------------------------------------------------------
24-FEB-82
 13:18:12
--------------------------------------------------------------------------------

K2 SN CL6

LATTICE :      10.003   10.003   10.003  A
                90.00    90.00    90.00  DEG


COLLIMATION :  2.00 - 1.10 - 0.90 - 0.75 - 0.75

HOR. FOCUSSING :    0.00 -   0.00 -   0.00
VERT. FOCUSSING :   0.00 -   0.00 -   0.00
GRAPHITE-FILTER
--------------------------------------------------------------------------------


 NR                Q1        Q2        Q3        NY         T         F     MON
  12 CENTER      4.925    -3.075     0.000    -0.550   295.000     0.000  2000
     GRADIENT    0.025     0.025     0.000    -0.025     0.000     0.000


SCAN-MODE : CONST. KI (KI =  2.665 1/A   THETM =   20.57 DEG)

EXECUTION : NORMAL MEASURING-MODE
--------------------------------------------------------------------------------
 N       Q1        Q2        Q3     NY [THZ] KF [1/A] THETA[DG]  COUNT    TIME [S]
 1    4.675    -3.325     0.000    -0.300     2.775   -27.314     166.     1017.
 2    4.700    -3.300     0.000    -0.325     2.784   -27.215     189.     1014.
 3    4.725    -3.275     0.000    -0.350     2.793   -27.125     178.     1013.
 4    4.750    -3.250     0.000    -0.375     2.802   -27.031     212.     1013.
 5    4.775    -3.225     0.000    -0.400     2.811   -26.939     244.     1013.
 6    4.800    -3.200     0.000    -0.425     2.820   -26.847     282.     1013.
 7    4.825    -3.175     0.000    -0.450     2.829   -26.707     319.     1013.
 8    4.850    -3.150     0.000    -0.475     2.837   -26.667     427.     1013.
 9    4.875    -3.125     0.000    -0.500     2.846   -26.578     489.     1012.
10    4.900    -3.100     0.000    -0.525     2.855   -26.491     469.     1013.
11    4.925    -3.075     0.000    -0.550     2.864   -26.404     364.     1012.
12    4.950    -3.050     0.000    -0.575     2.872   -26.318     308.     1012.
13    4.975    -3.025     0.000    -0.600     2.881   -26.232     256.     1011.
14    5.000    -3.000     0.000    -0.625     2.890   -26.148     292.     1010.
15    5.025    -2.975     0.000    -0.650     2.898   -26.064     236.     1008.
16    5.050    -2.950     0.000    -0.675     2.907   -25.981     208.     1006.
17    5.075    -2.925     0.000    -0.700     2.915   -25.899     232.     1004.
18    5.100    -2.900     0.000    -0.725     2.924   -25.818     204.     1001.
19    5.125    -2.875     0.000    -0.750     2.932   -25.737     215.      999.
20    5.150    -2.850     0.000    -0.775     2.941   -25.658     217.     1000.
21    5.175    -2.825     0.000    -0.800     2.949   -25.579     233.     1000.
THESE DATA ARE STORED AS RUN NO. 1230


--------------------------------------------------------------------------------
24-FEB-82
 19:24:22
--------------------------------------------------------------------------------
```

Anhang C Computerprogramme

a) Glättverfahren nach Savitzki und Golay (Savitzki 1964)



b) Berechnung der Kraftkonstanten von NH_4 und Linienlagen in

$NH_{4-s}D_s$

```
1 poke 53,12 [illegible]
2 clr
3 [illegible]
10 data 315[illegible]
11 data 155[illegible],132[illegible]
12 data 111[illegible],[illegible],3212.[illegible]
20 for i=1to29:readnu(i):next
30 for i=1to29:printnu(i);:next
40 fork=1to29:x= (nu(k)-1000)/2500*4000-2000:y=2000-5*a!
50 [illegible](1230(x,y,2):a=a?1030[illegible]
130 [illegible]
150 [illegible]
160 kd=[illegible]
170 [illegible]1.673e-27
180 [illegible]
183 c=.25*[illegible]1.673e-27
184 e=((303[illegible]1.673e-27[illegible]
190 mu=14/[illegible]
200 sa=10
210 sa=[illegible]
220 for [illegible]
230 dd=[illegible]=1e3
240 [illegible]
250 sd=10
260 [illegible]
270 kn=[illegible]
280 [illegible]
290 for d=[illegible]
300 [illegible]
310 kk=8+d[illegible]
320 [illegible]
330 print"D";ATAB(12)[illegible]TAB(25)DD
340 ifabs(k-.5)[illegible]:goto 2[illegible]0
350 kd=abs(k-.5[illegible]:if kd[illegible]1e-[illegible]then goto3[illegible]
360 nextd
370 bt=ot^2-(a/(4*mu)+5*bb)*ot^2+(a[illegible]
380 for b=bb to1000 step sb
390 bt=ot^2-(a/(4*mu)+8*[illegible]
400 print"D";ATAB(12)[illegible]TAB(25)DD
410 if abs(bt)[illegible]then ob=b-sb[illegible]
420 kb=abs(bt):if kb[illegible]1e-3thengoto440
430 nextb
440 bh=oh^2-(a/(4*mu)+8*b)*oh+2*(a*b-d*d)/mu:[illegible]thenc%=sgn([illegible]
450 print"D";ATAB(12)BBTAB(25)DD
460 printsqr(sqr(-(bt-ot^2))/(4*^2*1.673*1e-27))/30e9
470 print"D"TAB(25)SQR(SQR(-(BH-OH^2))/(4*^2*1.673*1E-27))/30E9:PRINT""
480 ifsgn(bh)<>c% then aa=a-sa+sa/10:sa=sa/10:[illegible]:print"":goto 220
490 ka=abs(bh):ifka<.1thengoto510
500 print""
510 next a
520 printa,b,d
530 i=3000:m4=1:m3=1:m2=1
540 rem <<<<<<<kraftkonstanten[illegible]
570 ma=1.6726e-27
580 mm=14*ma
590 z=4*^2
600 mu=mm/(4*[illegible]mm)
610 g=30e[illegible]
620 rem [illegible]
630 [illegible]
640 w1=sqr(16*e[illegible]*4*^2)),g
650 w2=sqr(4*c/[illegible]*4*^2))/g
660 [illegible]=(.25-a/[illegible]-5-b)
670 [illegible]=2*[illegible]
680 a3=([illegible]/2+sqr[illegible]:w3=sqr(a3/z)/g
690 a4=([illegible]/z)/g
```

```
[illegible]
[illegible]
730 printw1,"[illegible]1":printw2 "[illegible]":printw3,"[illegible]":[illegible]
[illegible]
750 nu(5)=w1:nu(6)=w2:nu(7)=w3:nu(8)=w4
760 next
770 rem<<<<<<<nh2d2
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
830 a2=(p/2+sqr(p*p/4-q))/m:w2=sqr(a2/z)/a: rem b1 von t2gh
840 a3=(p/2-sqr(p*p/4-q))/m:w3=sqr(a3/z)/a: rem b1 von t2gn
850 e=.75*a*(1-[illegible]
[illegible] a=2*(a*b-d*d)*(1-k[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
1090 for [illegible] to 4000 [illegible]
1100 print [illegible]TAB(20)"[illegible]"
[illegible]
[illegible]
1130 if sgn([illegible]) [illegible] h% and si[illegible]
1140 if [illegible] .01 and t%<5 [illegible]
[illegible] if t% [illegible] then print"[illegible]
1160 next
1170 print"[illegible]"
1180 rem<<<<<<<<<<nh3d----nhd3
1190 t=1
1200 m=mb(t):mu=[illegible](4*mb(t)+m):if t=2 then [illegible]=-.25-[illegible])-dm)
1210 p1=.25*a*(1-mu*ka)/mu+8*b*(1-.5*ka)[illegible]
1220 p2=a*c*(1-ka-mu*ka)/mu+32*b[illegible]*(1-3*ka/2)-8*ka[illegible]
[illegible] p2=p2+2*(a*b-d*d)*(1-.5*ka[illegible])/mu
1240 p3=8*c*(a*b-d*d)*(1-3*ka/2-[illegible])/mu
[illegible]
[illegible]
[illegible]
1280 q3=72*[illegible](a*b-d*d)*(1-3*[illegible])/mu
1290 print"[illegible]"
1300 if t=1 then print" [illegible]nh3d":[illegible]:goto 1320
1310 print" [illegible]nhd3":print""
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] .001 [illegible] 10:goto [illegible]
[illegible] t%*(t-[illegible])=1:goto [illegible]
[illegible] print"[illegible]
                                        ":GOTO1440
```

```
1430 next
1440 t% =0: [illegible] =1000
1450 t%=t%+1:s1=10[illegible]
1460 [illegible]
1470 [illegible]
1480 for [illegible] to [illegible]
1490 [illegible]
1500 print"[illegible]
1510 [illegible]
1520 if [illegible]
1530 if [illegible] and t% 4thenprint[illegible]=1:goto1450
1540 if t% 3 then print [illegible] ": GOTO1570
1550 next
1560 print"                                  "
1570 if t=1 then t=2:goto1200
1580 for i=1to29:printnu(i);:next
1581 foral=1to20 :nt=nt+20
1582 nu(31)=nu(1)+126:nu(32)=nu(2)-27:nu(33)=nu(3)+nt:nu(34)=nu(4)+6
1583 nu(35)=nu(5)+126:nu(36)=nu(6)-27:nu(37)=nu(7)+nt:nu(38)=nu(8)+6
1584 nu(39)=nu(9)-27:nu(40)=nu(10)+nt:nu(41)=nu(11)+6:nu(42)=nu(12)+nt
1585 nu(43)=nu(13)+6:nu(44)=nu(14)+nt:nu(45)=nu(15)-27:nu(46)=nu(16)+126
1586 nu(47)=nu(17)+nt:nu(48)=nu(18)+6:nu(49)=nu(19)-27:nu(50)=nu(20)+nt
1587 [illegible]
1588 nu(55)=nu(25)-27:nu(56)=nu(26)+nt:nu(57)=nu(27)+6:nu(58)=nu(28)+126
1589 nu(59)=nu(29)+nt
1590 fork=31to59:x=(nu(k)-1000)/2500*4000-2000:y=2000-200*al
1600 sys31232([illegible],2):sys31232[illegible]-100,1):[illegible]
1610 next al
```

c) Eigenwerte und Eigenvektoren einer linearen Kette

```
10 k=0:j=0:i=0:l=0:g=0:f=0:h=0:p=0:[illegible]
20 [illegible]
30 dimb(n,n),d(n),e(n),e2(n),m(n,n),k(n,n)[illegible]
40 [illegible]
45 rem [illegible]
50 g=sqr(6.7*10E5)[illegible]
60 m1=39:m2=332:m[illegible]
70 k(1,n)=[illegible]
80 for k=2tonstep2:k(k,k)=2*(g+c):next:for k=2to[illegible]:next
90 for k=2ton:k(k,k-1)=-g:next
92 for k=1to[illegible]
94 for [illegible]
100 for k=1to[illegible]
110 for k=1to[illegible]
120 for k=2ton[illegible]
130 t1=[illegible]
140 for [illegible]:next
150 t[illegible]
160 [illegible]
170 t2-t[illegible]
180 for [illegible]
190 for [illegible]
200 wait150-1[illegible]:rem[illegible]
210 rem [illegible]
220 t1=[illegible]
230 for [illegible]step-1
240 l=i-2:g=0
250 if [illegible]
260 for k=1tol
270 for [illegible]
280 [illegible]
290 if [illegible]
300 h=g+f*[illegible]
310 if f[illegible]
320 g=sqr(h)
330 e(i)=g:h=h-f*g[illegible]
340 for j=1tol
350 b(j,i)=b[illegible]/h:g=0
360 for k=1to[illegible]
370 g=g+b([illegible]):next
380 if j+1 [illegible]then 41[illegible]
390 for k=j+1tol
400 g=g+b(k,j)*b(i,k):next
410 e(j)=g/h:f=f+g*b(j,i)
420 next
430 d(i)=h:h=f/(h+h)
440 for j=1tol
450 f=b(i,j):g=e(j)-h*f:e(j)=g
460 for k=1to[illegible]
470 b(j,k)=b(j,k)-f*e(k)-g*b(i,k)
480 next:next[illegible]
490 d(1)=[illegible]
500 for i=1ton
510 l=i-1
520 if d(i)=0 or l<1 then600
530 for j=1tol
540 [illegible]=0
550 for k=1to[illegible]
560 g=g+b([illegible])*b([illegible]):next
570 for [illegible]
580 b[illegible]:next
590 [illegible]
600 [illegible]
610 [illegible]
620 [illegible]
630 [illegible]
```

```
650 ep=1e-[illegible]
660 for i=2ton
670 e(i-1)=e(i):next
680 e(n)=0:[illegible]
690 for l=1ton
700 j=0
710 [illegible]
720 for m=ltok
730 if abs(e(m))<=ep*(abs(d(m))+abs(d[illegible]
740 next
750 [illegible]
760 [illegible]
770 if [illegible]
780 if j=30then[illegible]
790 j=j+1
800 g=(d([illegible]
810 [illegible]
820 [illegible]
830 [illegible]
840 for [illegible]
850 f=s*e([illegible]
860 if abs(f)[illegible]
870 [illegible]
880 [illegible]
890 [illegible]
900 for [illegible]
910 [illegible]
920 [illegible]
930 [illegible]
940 next
950 next
960 d(l)=p:e(l)=g:e[illegible]=0:goto710
970 next
980 for i=1ton
990 k=i:p=d(i):if i=nthen1080
1000 for j=[illegible]
1010 if d([illegible]
1020 next
1030 if k=ithen 1080
1040 d(k)=d(i): d(i)=p
1050 for j=1ton
1060 p=b(j,i):b(j,i)=b(j,k):b(j,k)=p
1070 next
1080 next:return
1090 rem ***** [illegible] ****
1100 if n=1 then1440
1110 ep=1e-8
1120 fori=2ton:f=e(i):e2(i-1)=f*f:next
1130 e2(n)=0:f=0:b=0
1140 for i=1ton
1150 h=ep*(abs(d(i))+sqr(e2([illegible]
1160 if b<=h then b=h:c=b*b
1170 j=i
1180 if e2(j)>c then j=j+1:goto1180
1190 if j=i then1380
1200 i1=i+1
1210 s=sqr(e2([illegible]
1220 p=(d(i1)-g)/(2*s[illegible]
1230 d(i)=s/(p+[illegible]
1240 for k=i1ton:d(k)=d(k)-h:next
1250 f=f+h
1260 [illegible]
1270 [illegible]
1280 for [illegible]
1290 [illegible]
1300 [illegible]
1310 [illegible]
1320 h=g*[illegible]
1330 e2([illegible]
1340 if h=0then1[illegible]
1350 if [illegible]then1[illegible]
```

```
13[illegible]
1380 [illegible]=d(i)+[illegible]
1[illegible]
1[illegible]
1410 [illegible]
1[illegible]
1[illegible]
1[illegible] return
1[illegible]
1[illegible] n=5:b(1,1)[illegible]
1470 b(4,2)=4:b(4,3)=6:b(4,4)=0:b(5,1)=1:b(5,2)=7:b(5,3)=[illegible]:b(5,4)=7:b(5,5)=9
1480 gosub 22[illegible]
1490 fori=1t[illegible]
1500 rem *[illegible]
1[illegible]
1520 dimb(n,n)[illegible]
1[illegible] for i=1ton:d(i)=10^(2*i-2):e(i)=10^(2*i-3):next:e(1)=0
1[illegible] for i=1ton[illegible]
1550 print"[illegible]
1560 t1=ti:gosub[illegible]
1570 for i=1ton[illegible]
1580 rem for i=1ton:for k=1ton:printb(k,i);:next k:print"[illegible]":next i
1590 end
16[illegible] for [illegible]
1[illegible]
16[illegible]
16[illegible] next
1640 return
1[illegible]
1[illegible]
1[illegible]
16[illegible] for k=1[illegible]
1690 b(i,j)=b(i,j)+k(i,k)*m(k,j)
17[illegible]
1710 for i=1ton:for j=1ton:print[illegible]
```

LITERATURVERZEICHNIS

Armstrong P.L. , van Driel H.M. 1972 Can. J. Phys. 50 2048

Armstrong R.L. 1980 Phys. Rep. 57 343

Barker A.S. , Ditzenberger J.A. , Guggenheim H.J. 1968 Phys. Rev. 175 1180

Barker A.S. , Sievers A.J. 1975 Rev. Mod. Phys. 47 Sup.2

Bilz H. , Kress W. 1979 Phonon Dispersion Relations in Insulators, Berlin

Bradley C. , Cracknell A.P. 1972 The Matehematical Theory of Symmetry in Solids, London

Brown I.D. 1964 Can. J. Chem. 42 2758

Burns G. 1976 Phys. Rev. B13 215

Burns G. , Dacol F.H. 1981 J. Raman Spect. 10 227

Chang I.F. , Mitra S.S. 1971 Adv. Phys. 20 359

Chodos S.L. , Berg R.W. 1979 J. Chem. Phys. 70 4864

Debeau M. , Poulet H. 1969 Spectrochim. Acta 25A 1553

Dean P. 1967 J. Inst. Math. Applics. 3 98

Dennison D.M. , Johnston M. 1935 Phys. Rev. 47 93

Dimitropoulos C. , Pelzl J. , Lerchner H. , Regelsberger M. , Rössler K. , Weiss A. 1978 J. Magn. Reson. 30 415

Dimitropoulos C. , van der Klink J.J. , Pelzl J. , Regelsberger M. Rössler K. 1979 Faraday Discussions of the Chemical Society No.13

Dolling G. 1974 Neutron Spectroscopy in G.K. Horton, A.A. Maradudin, Dynamical Properties of Solids Vol 1 , Amsterdam

Dorner B. 1982 Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics, Berlin

Eckold G. , Mittlacher M. 1982 UNIDAS Benutzerhandbuch, Spezielle Berichte der KFA Jülich Nr. 141

EISPACK Guide 1976 Matrix Eigensystem Routines, B.T. Smith Ed. Lecture Notes in Computer Science G. Goos, J. Hartmanns Berlin

Elliot R.J. , Krummhansl J.A. , Leath P.L. 1974 Rev.Mod.Phys 46

Engels P. 1977 Diplomarbeit Bochum

Eshelby J.D. 1956 Solid State Physics 3 79

Florian R. 1977 Diplomarbeit Bochum

Freire d'Aguiar M. 1982 persönliche Mitteilung

Genzel L. 1969 in Optical Properties of Solids, S. Nudelmann S.S. Mitra (Eds.) Berlin

Gmelin Sn 1975 Handbuch der anorganischen Chemie Zinn Teil C3 Berlin

Goldstein E. 1896 Zeits. f. Instrumentenkunde 16 211

Halperin B.I. , Varma C.M. 1976 Phys. Rev. B14 4030

Henkel W. , Pelzl J. , Höck K.-H. , Thomas H. 1980a Z. Phys. B37 321

Henkel W. 1980b Dissertation Bochum

Henkel W. , Pelzl J. , Hochheimer H.-D. 1980c Proceedings of VIIth International Conference of Raman Spectroscopy Ottawa

Herzberg G. 1945 Infrared and Raman Spectroscopy of Polyatomic Molecules Princeton

Higashi T. , Syoyama S. , Osaki K. 1979 Act. Cryst. B35 144

Höck K.-H. , Thomas H. 1977 Z. Phys. B27 267

Jenkins H.D.B. , Pratt K.F. 1979 Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. Vol. 22,1

Kugler W. , Knorr K. , Ihringer J. , Prandl W. 1979
Diskussionstagung der AGKP, Aachen 19.3 - 21.3.1979

Krüger F. , Reinkorber O. , Koch-Holm E. 1928 Annaln. Phys. 85 110

Lynn J.W. , Patterson H.H. , Shirane G. , Wheeler R.G. 1978
Solid State Commun. 27 859

Matossi F. 1951 J. Chem. Phys. 19 161

Maslakowez I. 1928 J. Phys. 51 696

McElroy R.G.C. , Armstrong R.L. 1976 J. Magn. Reson. 23 231

Müller H. 1963 Z. anorg. allg. Chem. 321 124

Müller H. , Martin S. , Greis O. 1977 Z. anorg. allg. Chem.
437 245

o'Leary G.P. , Wheeler R.G. 1970 Phys. Rev. B1 4409

Pelzl J. , Höck K.-H. , Miller A.J. , Ford P.J. , Saunders G.A. 1981
Z.Phys. B40 321

Prager M. , Press W. , Rössler K. 1980 J. Molec. Struc. 60 173

Pytte E. 1972 Phys. Rev. B5 3758

Regelsberger M. 1978 Diplomarbeit Bochum

Regelsberger M. 1981 persönliche Mitteilung

Rosenthal J.E. 1934 Phys. Rev. 45

Rössler K. , Winter J. 1977 Chem. Phys. Letters 46 566

Rössler K. 1978 Verh. DPG 1

Rössler K. 1981 persönliche Mitteilung

Samuelsen E.J. , Andersen E. , Feder J. (Eds.) 1971 Structural Phase Transitions and Soft Modes, Oslo

Savitzki A , Golay M. 1964 Anal. Chem. 36 1627

Schmeltzer D. , Besermann R. 1981 Phys. Rev. Letters 47 860

Springer T. 1972 Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids, Springer Tracts 64, Berlin

Turrel G. 1972 Infrared and Raman Spectra of Crystals, London

Verleur H.W. , Barker A.S. 1967 Phys. Rev. 164 1169

Vogt K. , Prandtl W. , Reichardt W. 1981 Z. Phys. B41 321

Waschk V. 1979 Diplomarbeit Bochum

Wilkinson J.H. , Reinsch C. (Eds.) 1971 Linear Algebra II Handbook for Automatic Computation, Berlin

Wilson E.B. , Decius J.C. , Cross P.C. 1955 Molecular Vibrations New York

Winter J. , Rössler K. , Bolz J. , Pelzl J. 1976 Phys, stat. sol. B74 193

Wirtz U. 1980 Diplomarbeit Bochum

Woodward L.A. , Anderson L.E. 1957 J. Chem. Soc . 1284

Wruk N. 1982 persönliche Mitteilung

Lebenslauf von Volker Waschk

15. Januar	1955	Geboren in Wattenscheid als Sohn von Egon und Anneliese Waschk
1. April	1961	Einschulung in die Volksschule Wengern
1. April	1965	Wechsel zum Ruhr-Gymnasium Witten
14. Mai	1973	Abitur am Ruhr-Gymnasium Witten
1. Oktober	1973	Beginn des Physikstudiums an der RUB
26. September	1975	Vordiplom an der Ruhr-Universität Bochum
Juni	1977	Beginn der Diplomarbeit mit dem Titel "Ramaneffekt in K_2SnBr_6 und $K_2(SnBr_6)_x(SnCl_6)_{1-x}$ Mischkristallen" bei Prof. Dr. J Pelzl
2. März	1979	Diplomprüfung an der RUB bestanden
1. May	1979	Assistent an der Ecole Polytechnique Federale, Institut de Physique Experimentale, Lausanne, Schweiz Ramanstreuung an $SrCl_2$ (kleine Teilchen) Raman- und Röntgenuntersuchungen an $(K_{1-x}Rb_x)_2SnCl_6$
1. Februar	1980	Rückkehr an die RUB Institut für Experimentalphysik VI Raman- und Neutronenstreuung an Hexahalogenometallaten , Mischkristallen Phasenübergangstemperaturen in gemischten A_2MX_6 Verbindungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Pelzl für die stetige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit bedanken.
Allen Mitarbeitern und Kollegen des Instituts für Experimentalphysik VI möchte ich für ihre ständige Hilfe und Diskussionsbereitschaft danken.
Insbesondere möchte ich mich bei Prof. Dr. O. Flörke und den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie und bei Dr. G. Eckold vom IFF der KFA Jülich bedanken.